

**CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE MATERIALES UTILIZADOS
COMO TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO EN UN PROCESO DE
COMBUSTIÓN AVANZADA (CHEMICAL LOOPING COMBUSTION)**

ADRIANA LUCIA CARRILLO HORMAZA

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERÍA-ÉNFASIS EN INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2017

**CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE MATERIALES UTILIZADOS
COMO TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO EN UN PROCESO DE
COMBUSTIÓN AVANZADA (CHEMICAL LOOPING COMBUSTION)**

ADRIANA LUCIA CARRILLO HORMAZA

**PROYECTO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
MAGISTER EN INGENIERÍA – ÉNFASIS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR

CARMEN ROSA FORERO AMÓRTEGUI, Ingeniera Química, Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

MAESTRIA EN INGENIERÍA-ÉNFASIS EN INGENIERÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2017

DEDICATORIA

*A mi esposo y mi hijo hermoso,
apoyo incondicional y constante
en el camino para alcanzar mis sueños*

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por darme la vida, a mi bebe por acompañarme desde el principio de este proyecto y darme la fuerza para culminarlo, a mi esposo por su amor y apoyo inquebrantables, a Carmen Rosa por darme la oportunidad de hacer parte de este proyecto de aprendizaje, a mis profesores por el conocimiento compartido y a mis compañeros y amigos por las experiencias vividas.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	17
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 EMISIONES DE CO₂ Y CAMBIO CLIMÁTICO	20
2.1.1 Captura y almacenamiento de CO ₂ (CAC).....	21
2.2 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)	23
2.3 TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO (TSO)	26
2.3.1 Aspecto ambiental	27
2.3.2 Materiales potenciales TSO	33
2.3.3 Ilmenita.....	35
2.3.4 Cromita.....	36
2.3.5 Mineral de hierro.....	36
2.3.6 Mineral de manganeso	38
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
3.1 CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DEL PROTOTIPO	40
3.2 SELECCIÓN DE LOS MATERIALES	41
3.3 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS	42
3.3.1 Efecto del gas reductor	43
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS	44
3.4.1 Distribución del tamaño de partículas.....	44
3.4.2 Resistencia mecánica.....	45
3.4.3 Análisis con difracción de rayos X (XRD)	46
3.4.4 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	46
3.4.5 Análisis con fluorescencia de rayos X	47
3.4.6 Determinación de metales potencialmente tóxicos en el lixiviado	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DEL PROTOTIPO	51
4.2 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS	56

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS	58
4.3.1 Distribución del tamaño de partícula	58
4.3.2 Resistencia mecánica.....	60
4.3.3 Análisis con difracción de rayos X (XRD)	61
4.3.4 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	67
4.3.5 Análisis con fluorescencia de rayos X	76
4.3.6 Determinación de metales pesados en el lixiviado mediante absorción atómica	79
5. CONCLUSIONES	87
6. RECOMENDACIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	90
ANEXOS.....	95

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de unidades CLC con potencia mayor a 10K _{Wth}	25
Tabla 2. Tiempo de vida y % de atrición para diferentes TSO	29
Tabla 3. Concentraciones máximas permitidas de contaminantes de acuerdo a la normatividad Colombiana	31
Tabla 4. Resumen de materiales de bajo costo utilizados como TSO	34
Tabla 5. Materiales potenciales a ser usados como TSO	41
Tabla 6. Condiciones de operación en el proceso CLC	42
Tabla 7. Velocidad mínima y terminal de fluidización	43
Tabla 8. Residuos de TSO	44
Tabla 9. Tamices utilizados para la distribución de tamaño de partículas de los residuos	45
Tabla 10. Composición elemental de materiales originales (FRX)	50
Tabla 11. Cantidad de muestra, tiempo de operación y velocidad de atrición para cada residuo de TSO	57
Tabla 12. Distribución del tamaño de partícula de los residuos	58
Tabla 13. Resistencia a la rotura de los residuos	60
Tabla 14. Comparación de la resistencia a la rotura (originales-residuos)	61
Tabla 15. XRD de residuos de transportadores sólidos de oxígeno	63
Tabla 16. Tabla 17. Reacciones de óxido-reducción	64
Tabla 17. Resultados SEM de residuos de CRSI003 evaluados con H ₂	67
Tabla 18. Resultados SEM de residuos de FEMA004 evaluados con H ₂	68
Tabla 19. Resultados SEM de residuos de FEMA011 evaluados con H ₂ y CH ₄	69
Tabla 20. Resultados SEM de residuos de ILME007 evaluados con H ₂	70
Tabla 21. Resultados SEM de residuos de OXMN009 evaluados con H ₂	71
Tabla 22. Resultados SEM de residuos de OXMN010 evaluados con H ₂ y CH ₄	73
Tabla 23. Resultados análisis EDS en los residuos	74
Tabla 24. Resultados FRX de residuos de TSO	77
Tabla 25. pH de los residuos y solvente extractor utilizado en test de lixiviación	79
Tabla 26. Concentración de metales en el lixiviado de residuos de TSO y valores	80

máximos permitidos por la normatividad Colombiana

Tabla 27. Concentración de metales en el lixiviado de residuos de TSO y valores máximos permitidos por la normatividad Europea (decisión 2003/33/CE) 85

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tecnologías para la captura y almacenamiento de CO ₂	22
Figura 2. Esquema del proceso CLC	23
Figura 3. Esquema del equipo para la extracción TCLP	30
Figura 4. Características de un relleno de seguridad	33
Figura 5. Diagrama de fases binario de óxidos de silicio y manganeso	39
Figura 6. Dinamómetro Shimpo FGN-5X	45
Figura 7. Microscopio electrónico de barrido JeolJSM6490LV	47
Figura 8. Equipo utilizado para la extracción TCLP	48
Figura 9. Diagrama del sistema CLC discontinuo	51
Figura 10. Reactor discontinuo LFd y horno de calentamiento para el sistema CLC	52
Figura 11. Sistema alimentación de gases	53
Figura 12. Filtros para recolección de finos	53
Figura 13. Sistema acondicionamiento y análisis de gases	55
Figura 14. Sistema control de temperatura del reactor	56

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Lista de residuos o desechos peligrosos (Decreto 4741 de 2005)	95
ANEXO B. Valores límite permisibles residuos inertes y no peligrosos (Decisión 2003/33/EC)	97
ANEXO C. Ecuaciones para el cálculo de parámetros en la operación del lecho fluidizado	99
ANEXO D. Concentraciones en el equilibrio de las reacciones de óxido-reducción (Software HSC 6.1)	100

NOMENCLATURA

CAC: Captura y almacenamiento de CO₂

CLC: Chemical Looping Combustion

CLOU: Chemical Looping Combustion con desacoplamiento de oxígeno

COP 21: 21^a conferencia de las naciones unidas sobre cambio climático

Desv: desviación estándar

EDS: Energy Dispersive Spectrometer

ESEM: Environmental Scanning electron microscope

FRX: Fluorescencia de rayos X

Gt: Giga tonelada

HMI: Interfaz hombre máquina

IEA: International energy agency

IPCC: Intergovernmental panel on climate change

K_{W_{th}}:

LFd: lecho fluidizado discontinuo

LOI: Loss on ignition

Max: máximo

Min: Mínimo

Mtpa: Millones de toneladas por año

Me_yO_x: Óxido metálico

Me_yO_{x-1}: Óxido metálico reducido

OCDE: Organización para la cooperación y el desarrollo económico

Oxi: Oxidada

ppm: partes por millón

Prom: promedio

PV: Variable de proceso

Red: Reducida

RESPEL: Residuos peligrosos

SEM: Scanning electron microscope

SP: Set point

TCLP: Toxicity characteristic leaching procedure

TGA: Análisis termogravimétrico

TSO: Transportador sólido de oxígeno

TC01: Controlador de temperatura 01

TT01: transmisor de temperatura 01

Vpm: Volúmenes por millón

XRD: Difracción de rayos X

RESUMEN

Una tecnología que se enmarca en la captura y almacenamiento de CO₂, es la combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC), la cual está considerada como una alternativa eficiente energéticamente, ya que es una tecnología con separación inherente del mismo mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno (TSO), con la ventaja de no requerir energía adicional para dicha separación.

La clave en el desempeño de los sistemas CLC es el material transportador del oxígeno, siendo la mayoría de sólidos empleados de origen sintético, sin embargo son pocas las investigaciones sobre materiales de bajo costo, es decir minerales naturales, desechos y subproductos de la industria los cuales podrían utilizarse como transportadores de oxígeno. En diversas zonas de la geografía Colombiana se pueden encontrar óxidos metálicos en su forma natural o como residuos de las industrias y la minería los cuales podrían llegar a utilizarse en la tecnología CLC, sin embargo estos materiales pueden contener trazas de elementos tóxicos solubles u otras características que los conviertan en residuos peligrosos.

En el presente proyecto se caracterizaron fisicoquímicamente los residuos de seis diferentes materiales potenciales utilizados como TSO de bajo costo en un sistema CLC provenientes de diferentes partes del país, evaluados con dos gases reductores. Adicionalmente se analizó la viabilidad ambiental del uso de estos materiales como transportadores de oxígeno teniendo en cuenta la concentración de metales potencialmente peligrosos en sus lixiviados. Son varios los objetivos de caracterizar los residuos: predecir las reacciones de óxido reducción llevadas a cabo en el proceso, determinar el efecto del tiempo de operación sobre las propiedades mecánicas de los TSO y establecer la posible peligrosidad de los residuos debido a la presencia de metales potencialmente peligrosos.

Lo anterior se llevó a cabo dentro del grupo de Ciencia y tecnología del Carbón, a través de la Unión temporal Incombustion, conformada por grupos de investigación de la Universidad de Antioquia, Nacional de Colombia (sede Medellín), Universidad del Valle y del Instituto Tecnológico Metropolitano.

Los estudios realizados fueron distribución granulométrica, análisis de resistencia a la rotura, análisis semicuantitativo elemental y de morfología por medio del uso del microscopio electrónico de barrido EDS/SEM, identificación de fases cristalinas mediante la difracción de rayos X, análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X y presencia de metales peligrosos en los lixiviados mediante absorción atómica.

El principal aporte de este trabajo se basó en la determinación de metales potencialmente peligrosos en los lixiviados, encontrando que de acuerdo a la normatividad Colombiana (decreto 4741 de 2005 del Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible), ninguno de los residuos se clasifica como tóxico ya que no excede los valores límites permisibles de metales, por lo anterior se considera que los residuos de TSO de bajo costo evaluados en el presente proyecto generados en un sistema CLC, no ejercerían un impacto negativo sobre el medio ambiente al ser dispuestos en un relleno sanitario, por lo cual se concluye de manera preliminar que en términos ambientales es viable la utilización de CRSI003, FEMA004, FEMA011, ILME007, OXMN009 y OXMN010 como transportadores de oxígeno a escala industrial. Sin embargo es necesario en futuros estudios, descartar que no presenten otras características, tales como inflamable, reactivo o explosivo que los conviertan en residuos peligrosos.

Palabras clave: Captura de CO₂, Chemical Looping Combustion (CLC), Transportador sólido de oxígeno (TSO), residuos, metales.

ABSTRACT

Chemical looping combustion (CLC) is a technology that is part of the capture and storage of CO₂, it is considered as an energy efficient alternative, since it is a technology with inherent separation of CO₂ through the use of solid oxygen carriers (OC), with the advantage of not requiring additional energy for such separation.

The key to having a good performance of CLC systems is the oxygen transport material, taking into account that the majority of solids are of synthetic origin. However, there is little research on low-cost materials, i.e. natural minerals, residues and by-products of the industry, which could be used as oxygen carriers. In several areas of Colombia, metal oxides can be found in their natural form or as industrial and mining residue, which could be used in CLC technology. However, these materials may contain traces of soluble toxic elements or other characteristics which make them hazardous residue.

In this project the residues of different potential materials used as OC in a CLC system (CRSI003, ILME007, FEMA004, OXMN009 and OXMN010) from different parts of the country were evaluated with two reducing gases and were characterized physicochemically. Additionally, the environmental feasibility of the use of these materials as oxygen carriers was analyzed taking into account the concentration of dangerous metals in their leachates. This was carried out within the Coal Science and Technology group, through the Unión Temporal Incombustion (Temporary Joint Working Group), made up of research groups from the Universidad de Antioquia, Universidad Nacional – Medellín, Universidad del Valle and the Instituto Tecnológico Metropolitano.

The main contribution of this work is in regards to determining hazardous metals in leachates. It was found that according to Colombian regulations (decree 4741 of 2005 from the Ministry of the Environment and Sustainable Development), none of the residues are classified as toxic as they do not exceed the permissible limits of metals. Therefore, it is considered that the low-cost OC residues evaluated in this project, generated in a CLC system, would not have a negative impact on the environment when being disposed in a landfill. Hence, it is

preliminarily concluded that the use of CRSI003, FEMA004, FEMA011, ILME007, OXMN009 and OXMN010 as industrial scale oxygen carriers is viable at industrial scale. However, in future studies it is necessary to discard other characteristics which the residues might have such as: being flammable, reactive or explosive as this will make them hazardous residues.

Keywords: CO₂ capture, Chemical Looping Combustion (CLC), oxygen carrier, metals, residue.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, es reconocido globalmente que la emisión de gases efecto invernadero, especialmente CO₂, provenientes de la combustión de combustibles fósiles en plantas de energía es el mayor responsable del llamado calentamiento global. Recientemente en la 21^a conferencia de las naciones unidas sobre cambio climático (COP21), celebrada en París, 195 países estuvieron presentes con el fin de frenar las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera (FCCC, 2015). Varias opciones son necesarias para minimizar estas emisiones a mediano plazo, como la reducción del consumo de energía, uso de fuentes de energía renovable, combustibles fósiles con bajo contenido de carbón, energía nuclear y tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (IPCC, 2005). En este contexto, Chemical Looping Combustion (CLC) es una tecnología prometedora para llevar a cabo la captura de CO₂ a bajo costo económico y energético (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & de Diego, 2012).

CLC es una tecnología de combustión con separación inherente del gas de efecto invernadero CO₂. La técnica incluye el uso de un óxido metálico como transportador sólido de oxígeno (TSO), el cual transfiere oxígeno al combustible durante la combustión; por lo tanto se evita el contacto directo entre el combustible y el aire produciendo una corriente altamente concentrada de CO₂ lista para su almacenamiento seguro. En esta tecnología, dos reactores de lecho fluidizado interconectados son usados en el proceso: el reactor de combustible (conocido como el reactor de reducción), donde el óxido metálico es reducido al reaccionar con el combustible y el reactor de aire (conocido como el reactor de oxidación), donde el óxido metálico reducido es oxidado con aire. La corriente de salida del reactor de combustible se compone de CO₂ y H₂O, mientras que la corriente de salida proveniente del reactor de aire contiene N₂ y O₂ (Mattisson & Lyngfelt, 2001).

Cabe resaltar que la mayoría de sólidos empleados como transportadores de oxígeno para esta tecnología han sido de origen sintético, a la fecha se conocen estudios donde más de 700 transportadores han sido desarrollados obteniendo transportadores sólidos de oxígeno (TSO) con características prometedoras en cuanto a la reactividad y estabilidad (Shafieefarhood, Stewart, & Li, 2015). Sin embargo, son pocas las investigaciones sobre materiales de bajo

costo: minerales naturales, desechos y subproductos de la industria. En diversas zonas de la geografía Colombiana se pueden encontrar óxidos metálicos en su forma natural o como residuos de las industrias y la minería los cuales podrían llegar a ser usados en la implementación de la tecnología CLC, tales como cromita, óxidos de hierro, óxidos de manganeso e ilmenita. Sin embargo, aunque Colombia es un país rico en diferentes minerales, no se conoce la disponibilidad de estos recursos naturales que están siendo estudiados como potenciales transportadores de oxígeno, ya que en términos generales es complejo realizar una evaluación definitiva en cuanto al potencial del país, dado la escasez de información geológica disponible (CRU Strategies, 2013).

Entre otros aspectos importantes en la elección del transportador se considera su impacto medioambiental (Adanez et al., 2012). A pesar de existir poca información en esta temática, anteriormente se han llevado a cabo otras investigaciones como las realizadas en el Instituto de Carboquímica (Zaragoza, España), donde se trabajó sobre el manejo de residuos sólidos de transportadores de oxígeno, su caracterización y disposición. En dichos estudios se analizó la presencia de metales peligrosos en residuos de transportadores de oxígeno de base cobre y de base hierro, previamente usados en un sistema CLC con metano y carbón respectivamente, encontrando que la mayoría de ellos eran residuos estables no reactivos de bajo impacto ambiental y por lo tanto podían ser dispuestos en un relleno para residuos no peligrosos. (Teresa Mendiara, Gayan, Abad, Garcia-Labiano, & Adanez, 2014) (García-Labiano, Gayán, Adánez, De Diego, & Forero, 2007)

Con este trabajo se busca caracterizar los residuos de diferentes transportadores sólidos de oxígeno y evaluar el efecto del gas combustible utilizado sobre la caracterización de los mismos. Adicionalmente, determinar de manera preliminar la viabilidad ambiental del uso de los transportadores basándose en la presencia de metales pesados teniendo en cuenta la normatividad vigente. Los residuos provienen de TSO de origen natural extraídos de diferentes partes del país, fueron evaluados en el prototipo de lecho fluidizado discontinuo (LFd) instalado en la Universidad del Valle (Laboratorio Combustión Combustibles), bajo el proyecto global denominado “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)”

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar los residuos de materiales utilizados como transportadores sólidos de oxígeno en un proceso de combustión avanzada (Chemical looping combustion).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el tamaño de partícula, resistencia mecánica, fases cristalinas, composición y presencia de metales peligrosos en residuos de transportadores sólidos de oxígeno.
- Evaluar el efecto del gas de reducción utilizado sobre la caracterización de los residuos de transportadores de oxígeno con mejor desempeño en el proceso.
- Evaluar de manera preliminar la viabilidad ambiental del uso de diferentes materiales como transportadores de oxígeno a partir de los resultados obtenidos en la caracterización y teniendo en cuenta la normatividad vigente para residuos peligrosos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 EMISIONES DE CO₂ Y CAMBIO CLIMÁTICO

Científicos han observado que la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera se ha venido incrementando significativamente. En 2015, la concentración promedio de CO₂ (399 ppm) fue 40% superior que en los años 1800, con un crecimiento promedio de 2 ppm/año en los últimos 10 años. Entre las múltiples actividades humanas que producen gases de efecto invernadero, la generación de energía representa la principal fuente de emisiones (alrededor del 68%) siendo los principales países generadores China y Estados Unidos.

Teniendo en cuenta el panorama anterior, el 2015 fue un hito en las acciones para mitigar el cambio climático, con la negociación en la 21^a conferencia de las partes realizada en París. El acuerdo de París es el primer acuerdo internacional en materia de cambio climático que extiende las obligaciones a todos los países, desarrollados y en vía de desarrollo. Tradicionalmente los países industrializados han emitido la gran mayoría de gases efecto invernadero, sin embargo recientemente, las emisiones de los países en vía de desarrollo han crecido rápidamente y superado emisiones de países industrializados (International Energy Agency, 2016b).

El acuerdo tiene por objeto reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático y para ello se propone mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales, reconociendo que ello reduciría considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático (FCCC, 2015). El nivel de reducción de emisiones globales que se debe cumplir para alcanzar estos objetivos sitúa a la captura y almacenamiento de CO₂ como una tecnología de mitigación de importancia crítica (Global CCS Institute, 2016).

2.1.1 Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)

Inicialmente, las opciones tecnológicas para lograr reducir las emisiones netas de CO₂ se han concentrado en las siguientes alternativas (IPCC, 2005):

- Reducción del consumo de energía, incrementando la eficiencia de los procesos
- Incrementar el uso de fuentes de energía renovable
- Secuestrar el CO₂ generado, mejorando la capacidad de absorción biológica en bosques y suelos.

Sin embargo, es claro que ninguna de las anteriores tecnologías puede lograr individualmente la reducción de emisiones necesaria. Bajo este contexto, la captura y almacenamiento de CO₂ aparece como una opción adicional, considerando que las fuentes de energía de combustibles fósiles (gas, petróleo y carbón) aún satisfacen más del 80% de la demanda global de energía (IPCC, 2005). Esta tecnología se asocia a una reducción de emisiones del 12% y se ubica en tercer lugar dentro de las alternativas disponibles para reducir las emisiones de CO₂, después de la reducción del uso de combustibles y aumento de la eficiencia eléctrica (reducción del 38% de emisiones), seguida del uso de energías renovables (reducción del 32% de emisiones) (International Energy Agency, 2016a).

El objetivo de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ es concentrar una corriente de CO₂ de un proceso industrial, transportarla a una locación adecuada y almacenarla por largos periodos de tiempo. En general, el almacenamiento de CO₂ se ha considerado en tres principales formaciones geológicas: acuíferos salinos profundos, yacimientos de gas y crudo y minas de carbón no explotadas (Gauthier et al., 2017).

Adicionalmente, el concepto de almacenamiento profundo en el océano también ha sido investigado a profundidades incluso mayores a 3000 m donde el CO₂ sería licuado y descendería al fondo debido a la mayor densidad respecto al agua del océano. El potencial es grande, pero la incorporación de CO₂ en el océano afectaría la acidez del agua marina (reduciendo el pH) y tendría un impacto en el ecosistema marino. Esta alternativa no se está considerando excepto en Japón (Gauthier et al., 2017).

De acuerdo al estudio realizado por IEA (International Energy Agency, 2016a) el nivel actual de capacidad de captura de CO₂ es pequeño en comparación con la capacidad requerida durante los próximos 25 años, para dar cumplimiento a los compromisos adquiridos en COP 21, que se calcula en casi 4.000 millones de toneladas de CO₂ capturado y almacenado anualmente en 2040. Según el Instituto Global de Captura y Almacenamiento de CO₂ existirán para finales de 2017, 21 proyectos a gran escala en operación alrededor del mundo, con una capacidad de captura en el rango de 40Mtpa (Global CCS Institute, 2016).

Por otro lado, si el CO₂ cuando es capturado no es almacenado, puede considerarse su uso como materia prima para otras aplicaciones, ya que existen potenciales usos para el CO₂, sin embargo el mercado para el CO₂ es mucho más pequeño comparado con el volumen de las emisiones. (Gauthier et al., 2017)

De acuerdo al estudio (Toftegaard, Brix, Jensen, Glarborg, & Jensen, 2010) existen tres importantes tecnologías para la captura y el almacenamiento del CO₂ para aplicaciones industriales (figura 1): sistemas de postcombustión, oxicombustión (combustión sin nitrógeno) y sistemas de precombustión. Todas estas tecnologías a pesar de reducir considerablemente las emisiones de CO₂ también presentan una elevada penalidad de energía, teniendo en cuenta que requieren de etapas adicionales para lograr la separación del CO₂ las cuales son de un alto requerimiento energético, lo que resulta en una reducción de la eficiencia energética del proceso y un incremento en el precio de producción de la energía.

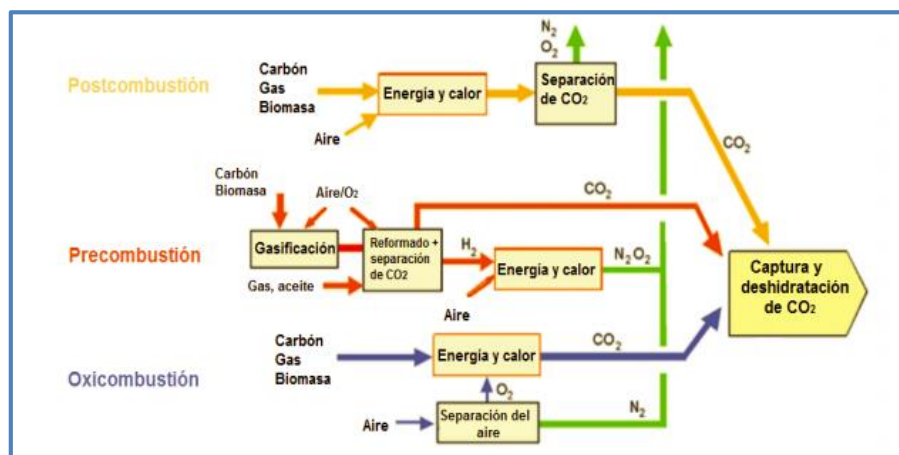


Figura 1. Tecnologías para la captura y almacenamiento de CO₂ (Arango & Vasquez, 2016)

Por lo anterior, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías de bajo costo en la captura y almacenamiento de CO_2 , es así como aparece el proceso Chemical Looping Combustion (CLC) como una de las tecnologías más económicas. El término Chemical looping ha sido empleado para referirse a aquellos procesos cíclicos que utilizan un material sólido como transportador de oxígeno, el cual contiene el oxígeno necesario para la combustión del combustible y es reducido como resultado de dicha reacción. Para cerrar el ciclo, el material sólido debe ser re oxidado antes de iniciar un nuevo ciclo para recuperar el oxígeno agotado. (Adanez et al., 2012)

2.2 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)

Es una tecnología de combustión con separación inherente del gas de efecto invernadero CO_2 . La técnica incluye el uso de un óxido metálico como transportador de oxígeno, el cual transfiere oxígeno al combustible durante la combustión; por lo tanto, el contacto directo entre el combustible y el aire es evitado. Un sistema CLC está compuesto típicamente de dos reactores, uno de aire (oxidación) y uno de combustible (reducción) como se muestra en la figura 2. En esta tecnología, la presión debe mantenerse tan baja como sea posible buscando minimizar los costos de energía, mientras la temperatura depende del tipo de combustible y del transportador de oxígeno utilizado (Gauthier et al., 2017).

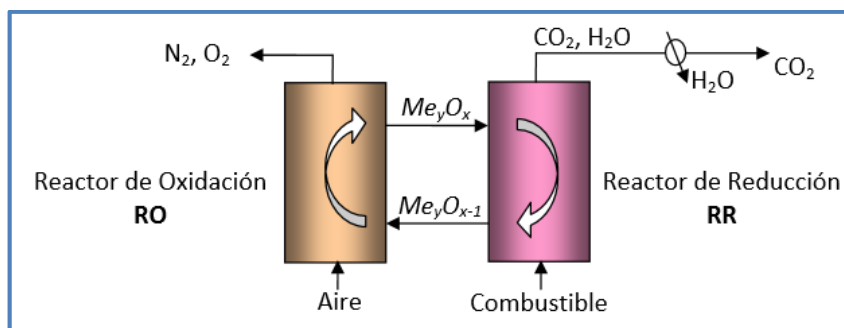
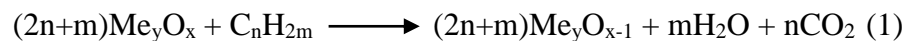
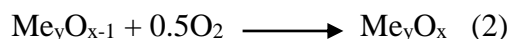


Figura 2. Esquema del proceso CLC (Forero, 2011)

El combustible (C_nH_{2m}) se introduce en fase gaseosa al reactor de combustible o de reducción, donde reacciona con el transportador de oxígeno (óxido metálico, Me_yO_x), según la reacción (1).



La corriente de salida de gas del reactor de combustible contiene CO_2 y H_2O , lo que significa que después de la purificación y condensación del agua, se logra una corriente altamente concentrada en CO_2 , lista para su transporte y almacenamiento. El transportador de oxígeno (óxido metálico reducido), $\text{Me}_y\text{O}_{x-1}$, es entonces enviado hacia el reactor de aire o de oxidación, donde es oxidado y por tanto regenerado, de acuerdo a la reacción (2), es así como el transportador de oxígeno regenerado se encuentra listo para iniciar un nuevo ciclo. La corriente gaseosa de salida del reactor de aire contiene N_2 y O_2 (Mattisson & Lyngfelt, 2001). Esta corriente es expulsada a la atmósfera con la ventaja de que está libre de CO_2 y NO_x , es bien sabido que la concentración de NO_x en la atmósfera favorece la formación de lluvia ácida. En el proceso CLC se logra eliminar por completo la formación de NO_x , ya que los NO_x térmicos provenientes del nitrógeno del aire no se generan debido a la menor temperatura de operación del reactor de oxidación, mientras los NO_x provenientes del combustible, no salen a la atmósfera puesto que quedan retenidos con el CO_2 a la salida del reactor de reducción (Forero, 2011).



La reacción (1) es usualmente endotérmica y depende del tipo de transportador, mientras que la reacción (2) es siempre exotérmica. La reacción química neta sobre los dos reactores es la misma que en una combustión normal, con la misma cantidad de calor liberado, pero con la importante diferencia que el dióxido de carbono es separado inherentemente del nitrógeno y no se requiere energía extra para esta separación. (Mattisson & Lyngfelt, 2001), (Adanez et al., 2012).

Un proceso estrechamente relacionado con el CLC, es el CLC con desacoplamiento de oxígeno (CLOU), en este proceso la combustión se lleva a cabo en dos etapas, primero el transportador de oxígeno desprende el oxígeno gaseoso de acuerdo a la reacción (3):



Posteriormente, el combustible puede entonces ser oxidado por el oxígeno gaseoso liberado por el transportador de oxígeno, en lugar de por reacción directa con el transportador de oxígeno. (Källén, Hallberg, Rydén, Mattisson, & Lyngfelt, 2014). Los transportadores a base de manganeso son algunos que suelen presentar características de desacoplamiento de oxígeno. La mayor aplicación de la tecnología CLOU se encuentra cuando se utilizan combustibles sólidos, ya que el proceso evita la gasificación de del combustible sólido, necesaria para producir gas de síntesis como prerequisite para para la reacción con el transportador de oxígeno(Mattisson, Lyngfelt, & Leion, 2009).

A pesar de existir una patente sobre un proceso para obtener dióxido de carbono puro en el año de 1950, el principio de la tecnología CLC fue introducido por Richter & Knoche en el año de 1983, usando dos reactores de lecho fluidizado interconectados como un medio para incrementar la eficiencia térmica de proceso de combustión. Pero no fue sino hasta los años 90 que el proceso fue considerado como una opción para la captura de CO₂. Son varias las unidades CLC que pueden encontrarse en la literatura, desde unidades de 10 kW_{th} ubicadas en la Universidad Tecnológica Chalmers (Suecia) y el Instituto de Carboquímica (España), hasta la unidad de 3 MW_{th} (ALSTOM Windsor-Estados Unidos). En la tabla 1 se resumen algunas de las unidades CLC existentes en diferentes partes del mundo.

Tabla 1. Resumen de unidades CLC con potencia mayor a 10Kw_{th}. Adaptada de (Adanez et al., 2012), (Linderholm, Schmitz, Knutsson, & Lyngfelt, 2016)

UBICACIÓN	POTENCIA Kw _{th}	COMBUSTIBLE	TSO
Instituto de Carboquímica-España	10	CH ₄	CuO
IFP-Francia	10	CH ₄	NiO
Universidad Xi'an Jiaotong –China	10	Gas horno Coque	Fe ₂ O ₃ /CuO
KIER-Corea	50	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CoO NiO, CoO
Universidad de Viena-Austria	120	CH ₄ , CO, H ₂ -CH ₄	NiO, Ilmenita NiO
Universidad Chalmers-Suecia	10	Carbón	Ilmenita
Universidad Southeast-China	10	Carbón, biomasa	NiO, Fe ₂ O ₃
Universidad Ohio- Estados Unidos	25	Carbón, biomasa	Fe ₂ O ₃
ALSTOM Windsor-Estados Unidos	65	Carbón	CaSO ₄
Universidad Darmstadt-Alemania	1MW _{th}	Carbón	Ilmenita
ALSTOM Windsor-Estados Unidos	3 MW _{th}	Carbón	CaSO ₄
Universidad Chalmers-Suecia	100	Carbón, coque	Ilmenita/Mineral de manganeso

En todos los casos, una parte esencial del buen funcionamiento de un sistema CLC depende del material utilizado como transportador de oxígeno.

2.3 TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO (TSO)

En la mayoría de los casos, la fase activa del transportador de oxígeno es un óxido metálico sintético de base Ni, Cu, Fe, Mn o Co; soportados algunas veces en diferentes materiales inertes como Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 con el fin de prevenir una rápida desactivación del material y/o mejorar la estabilidad mecánica.

Adicionalmente existe otra categoría de TSO, conocidos como materiales de bajo costo que incluye los minerales naturales y los residuos de ciertas industrias ricos en óxidos metálicos. Los minerales naturales son por lo menos un orden de magnitud más económicos que los materiales sintéticos pero presentan en general mayor atrición, menor reactividad y capacidad de transporte respecto los materiales sintéticos. Por lo anterior, existen algunos estudios respecto al uso de minerales naturales como mineral de hierro, ilmenita, mineral de manganeso o residuos provenientes de la industria del acero y de la producción de alúmina. En total, más de 700 transportadores han sido desarrollados y analizados incluyendo materiales sintéticos, mezcla de óxidos, minerales y residuos de otras industrias. (T. Mendiara et al., 2015), (Adanez et al., 2012) (Gauthier et al., 2017)

La elección entre minerales naturales (transportadores de bajo costo) o partículas sintéticas dependerá de diferentes factores como el costo y el ciclo de vida de las partículas en el lecho fluidizado. En efecto, el envejecimiento de los transportadores de oxígeno en las unidades industriales resultará en grandes cantidades de materiales de desecho cargados con metales pesados (Gauthier et al., 2017).

Por todo lo anterior, la correcta identificación de los TSO en el proceso CLC es una tarea fundamental. En general para ser considerados como transportadores de oxígeno estos deben ser capaces de convertir la mayor cantidad posible del combustible a CO_2 y H_2O y poseer una alta reactividad con el gas combustible y el aire durante muchos ciclos de reducción-oxidación

(Vivas, 2014). Entre las características más importantes de un transportador de oxígeno se consideran (Adanez et al., 2012):

- Termodinámica favorable respecto a la conversión del combustible hacia CO_2 y H_2O
- Alta reactividad en las reacciones de oxidación y reducción, para reducir el inventario de sólidos en el reactor
- Tener suficiente capacidad de transporte de oxígeno, la cual depende de las reacciones redox del transportador
- Ser estable bajo repetidos ciclos de oxidación y reducción a altas temperaturas
- No presentar deposición de carbono
- Alta resistencia mecánica y resistencia a la temperatura
- Baja velocidad de atrición para evitar las pérdidas de finos por elutriación
- Buenas propiedades de fluidización, no presentar problemas de aglomeración
- Ser amigables con el medio ambiente
- Ser económicamente factibles.

2.3.1 Aspecto ambiental

Las características de los TSO en relación con el ambiente y la salud deben ser consideradas para asegurar que el proceso logre altos estándares en el futuro respecto a su desempeño medioambiental y de seguridad. Sin embargo, es poca la información que se ha publicado relacionada a posibles problemas ambientales y de la salud derivados del uso de los TSO en el proceso CLC.

Hasta el 2012, el único trabajo respecto a aspectos ambientales de los TSO, fue llevado a cabo por García-Labiano et al, quienes realizaron un estudio acerca del manejo de los residuos sólidos de una planta CLC que utilizó transportadores de oxígeno de base cobre. Ellos concluyeron que los residuos sólidos finalmente obtenidos podían ser clasificados como un residuo estable no reactivo, aceptado en un relleno para residuos no peligrosos (García-Labiano et al., 2007).

Posteriormente en el año 2015, también en el instituto de Carboquímica (Zaragoza, España), T. Mendiara et al, realizaron la caracterización para la disposición de transportadores de oxígeno de base hierro (Ilmenita, Fe-mineral, Bauxita). En dicho estudio se llevó a cabo el test de lixiviación con el material del lecho y los finos recuperados en la operación continua de una unidad CLC (500 K_{Wth}) que utilizaba carbón bituminoso Colombiano. De acuerdo con los resultados obtenidos, la ilmenita y el mineral de hierro podían ser clasificados como residuos estables no reactivos. Por otro lado, en los residuos de bauxita, se encontró un alto contenido de cromo, excediendo la concentración permitida de este metal en el lixiviado, concluyendo que el transportador de oxígeno podría ser dispuesto en un relleno para materiales peligrosos (T. Mendiara et al., 2015). En los dos estudios mencionados, el test de lixiviación se realizó de acuerdo a la norma Española UNE-EN-12457-3 y los límites máximos permitidos de acuerdo al estándar establecido por el consejo de la Unión Europea, decisión 2003/33/EC.

Aunque han sido pocas las investigaciones en esta materia, es claro que uno de los aspectos que debe tomarse en cuenta al considerar un escalado de esta tecnología (CLC) es la disposición de los residuos sólidos de transportadores de oxígeno generados, debido a pérdidas del transportador de oxígeno y al ciclo de vida del material. Es preciso mantener en mente que un transportador cuyos residuos presenten un alto potencial contaminante para el medio ambiente o de peligrosidad para la salud; puede ser determinante en el momento de evaluar la viabilidad del empleo del mismo en el proceso CLC.

La atrición es una característica importante de los TSO al ser utilizados en un lecho fluidizado y al igual que el tiempo de vida media es un parámetro a ser evaluado. El tiempo de vida del transportador de oxígeno puede ser definido como el tiempo en el que una partícula permanece bajo reacción (reducción/oxidación) en el sistema, sin pérdida de reactividad o sin sufrir atrición, conocida como el proceso de fragmentación que produce elutriación de las partículas del sistema. Normalmente, la pérdida de finos se define como la pérdida de partículas menores a 45 µm. Para determinar su valor con precisión, es necesaria la operación en continuo de la unidad CLC durante periodos largos de tiempo (Adanez et al., 2012). En la tabla 2 se muestran los datos disponibles en la literatura sobre el tiempo de vida media de diferentes materiales.

Tabla 2. Tiempo de vida media y velocidad de atrición para diferentes TSO (Adanez et al., 2012)

TSO	Potencia (KWth)	Tiempo operación (h)	Temperatura(°C)		Velocidad atrición (%/h)	Tiempo de vida (h)
			Reactor combustible	Reactor aire		
NiO/Al ₂ O ₃	10	100	≈900	1000	0,0023	40000
NiO/NiAl ₂ O ₄ + MgAl ₂ O ₄	10	1016	≈940	1000	0,003	33000
NiO/NiAl ₂ O ₄	10	160	≈940	1000	0,022	4500
NiO/ α -Al ₂ O ₃	500	70	880	950	0,01	10000
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	10	100	800	800	0,04	2400
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	500	60	800	900	0,09	1100
CuO/NiO-Al ₂ O ₃	500	67	900	950	0,04	2700
Mineral de Hierro	1	10	950	1010	0,0625	1600

Antes de considerar disponer directamente los residuos de TSO en un relleno sanitario, es necesario asegurar que no son residuos peligrosos y que por tanto no exhiben ninguna de las siguientes características (de acuerdo al decreto 4741 de 2005 Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible): corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable, infeccioso o radiactivo; ya que los residuos peligrosos requieren un manejo especial y diferenciado del dado a los residuos no peligrosos, por el riesgo que representan sobre la salud y el ambiente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2007). >Teniendo en cuenta el tipo de material utilizado como TSO, su procedencia y composición elemental se limitó el presente estudio a la categoría de residuos tóxicos.

Tóxico se define como aquel que en virtud de su capacidad de provocar efectos biológicos indeseables o adversos puede causar daño a la salud humana y/o al ambiente. Para este efecto se consideran tóxicos los residuos o desechos que se clasifican de acuerdo con los criterios de toxicidad (efectos agudos, retardados o crónicos y ecotóxicos).

Además, se considera residuo o desecho tóxico aquel que, al realizársele la prueba de lixiviación para característica de toxicidad (figura 3), conocida como Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), contiene uno o más de las sustancias, elementos o compuestos que se presentan en la Tabla 3, en concentraciones superiores a los niveles máximos

permisibles en el lixiviado establecidos en dicha tabla; adicionalmente, los residuos o desechos incluidos en el Anexo I y Anexo II del decreto 4741 de 2005, presentados en el anexo A del presente documento, se considerarán peligrosos a menos que no presenten ninguna de la características de peligrosidad descritas anteriormente. A manera de referencia, en el anexo B se presentan los valores límites para el test de lixiviación bajo estándares de la Unión Europea (decisión 2003/33/CE).



Figura 3. Esquema del equipo para la extracción TCLP. Adaptado de (IDEAM, 2007)

Para comprender la naturaleza de los residuos, así como el impacto que estos pueden ejercer sobre el ambiente, es imprescindible conocer o extrapolar el comportamiento de los contaminantes contenidos en el residuo, cuando se encuentran en el medio; esto es lo que pretende la prueba de lixiviación. Todo residuo, una vez dispuesto en un relleno, está sometido a la acción de los agentes meteorológicos, en particular a la lluvia. Se define la lixiviación como la capacidad de arrastre de partículas contaminantes por el agua, de ahí la importancia del test de lixiviación.(Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2007). Cuando el residuo sólido considerado entra en contacto con el agua, algunos de sus constituyentes se disolverán parcial o totalmente en ella creándose un extracto o lixiviado; en general, el contenido total de un contaminante no es decisivo sino su capacidad de ser incorporado a las aguas. Si el análisis total de un desecho demuestra que los analitos individuales no están presentes en el desecho o que están presentes pero a tan bajas concentraciones que no es posible que los niveles regulatorios sean excedidos, no es necesario realizar este procedimiento de extracción (IDEAM, 2007).

Tabla 3. Concentraciones máximas permitidas de contaminantes de acuerdo a la normatividad Colombiana (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2005)

CONTAMINANTE	NÚMERO CAS	NIVEL MÁXIMO PERMISIBLE EN EL LIXIVIADO (mg/L)
Arsénico	7440-38-2	5.0
Bario	7440-39-3	100.0
Benceno	71-43-2	0.5
Cadmio	7440-43-9	1.0
Tetracloruro de carbono	56-23-5	0.5
Clordano	57-74-9	0.03
Clorobenceno	108-90-7	100.0
Cloroformo	67-66-3	6.0
Cromo	7440-47-3	5.0
o-Cresol	95-48-7	200.0
m-Cresol	108-39-4	200.0
p-Cresol	106-44-5	200.0
Cresol	-	200.0
2,4-D	94-75-7	10.0
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	7.5
1,2-Dicloroetano	107-06-2	0.5
1,1-Dicloroetileno	75-35-4	0.7
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	*0.13
Endrin	72-20-8	0.02
Heptacloro (y sus epóxidos)	76-44-8	0.008
Hexaclorobenceno	118-74-1	*0.13
Hexaclorobutadieno	87-68-3	0.5
Hexacloroetano	67-72-1	3.0
Plomo	7439-92-1	5.0
Lindano	58-89-9	0.4
Mercurio	7439-97-6	0.2
Metoxiclor	72-43-5	10.0
Metil etil cetona	78-93-3	200.0
Nitrobenceno	98-95-3	2.0
Pentaclorofenol	87-86-5	100.0
Piridina	110-86-1	5.0
Selenio	7782-49-2	1.0
Plata	7440-22-4	*5.0
Tetracloroetileno	127-18-4	0.7
Toxafeno	8001-35-2	0.5
Tricloroetileno	79-01-6	0.5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	400.0
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2.0
2,4,5-TP (silvex)	93-72-1	1.0
Cloruro de vinilo	75-01-4	0.2

Por otro lado, si el análisis del lixiviado supera el valor límite permisible para alguno de los contaminantes mencionados en la tabla 3, se hace necesario recurrir a opciones de tratamiento y disposición final. El tratamiento de residuos consiste en un proceso de transformación cuyos objetivos son (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2007): reducir el volumen y disminuir la peligrosidad, destruir sustancias peligrosas que no es posible confinar, contener y aislar los materiales peligrosos.

Cada proceso de tratamiento producirá otros residuos (emisiones atmosféricas, efluentes y residuos sólidos), que requerirán una gestión especial en función de sus características. De manera general, las opciones de tratamiento son (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2007):

- Físicos: tales como procesos de separación y reducción del volumen
- Químicos: donde existe un proceso de transformación del residuo mediante la adición de una serie de compuestos químicos para alcanzar el objetivo deseado
- Físico-químicos: que involucran tanto los procesos físicos como los químicos mediante los cuales se modifican las propiedades de un residuo
- Biológicos: que consisten en la descomposición de contaminantes por acción de un conjunto de microorganismos
- Térmicos: Cuando se utilizan hornos a altas temperaturas para la destrucción de los residuos
- De estabilización: en los que los contaminantes de un residuo son transformados en formas menos tóxicas o menos móviles o solubles.
- De solidificación: proceso que genera una masa sólida monolítica de residuos tratados.

Por otro lado, la disposición final de residuos tiene como objetivo el confinamiento de los mismos, minimizando liberación de contaminantes. En el caso de los residuos peligrosos (RESPEL) lo más común es el confinamiento en rellenos de seguridad o en celdas de seguridad. Esta tecnología consiste en la disposición en suelo utilizando obras civiles, con impermeabilización especialmente diseñadas. Para ser considerado como un relleno de seguridad, la obra debe contar como mínimo con los siguientes elementos (figura 4):

- Sistema de impermeabilización de base y taludes de doble barrera
- Sistema de captación, conducción y tratamiento de lixiviados
- Sistema de detección de pérdidas
- Sistema de captación, conducción y manejo de gases.

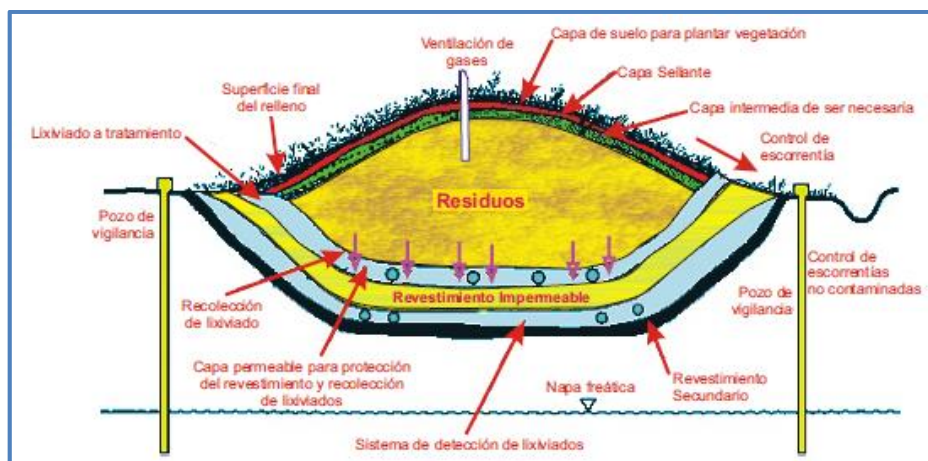


Figura 4. Características de un relleno de seguridad (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2007)

2.3.2 Materiales potenciales TSO

La mayoría de sólidos empleados como transportadores de oxígeno para esta tecnología han sido de origen sintético, a la fecha se conocen estudios donde más de 700 transportadores han sido desarrollados obteniendo transportadores sólidos de oxígeno (TSO) con características prometedoras en cuanto a la reactividad y estabilidad (Shafiearhood et al., 2015). Sin embargo, son pocas las investigaciones sobre minerales naturales, desechos y subproductos de la industria (óxidos metálicos). En la tabla 4 se resumen los materiales de bajo costo (minerales, residuos) utilizados en previas investigaciones en diferentes partes del mundo.

A nivel nacional, en diversas zonas de la geografía Colombiana también se pueden encontrar óxidos metálicos en su forma natural o como residuos de las industrias y la minería los cuales podrían llegar a ser usados como transportadores sólidos de oxígeno en un sistema CLC. Sin embargo, aunque Colombia es un país rico en diferentes minerales, no se conoce con precisión la disponibilidad de estos recursos naturales que están siendo estudiados como potenciales transportadores de oxígeno, ya que en términos generales es complejo realizar una evaluación definitiva en cuanto al potencial del país dado la escasez de información geológica disponible (CRU Strategies, 2013).

Tabla 4. Resumen de materiales de bajo costo utilizados como TSO. Adaptado de (Adanez et al., 2012), (Linderholm et al., 2016)

MATERIAL	FASE ACTIVA	COMBUSTIBLE
Ilmenita	FeTiO_3 , Fe_2O_3	CH_4 , H_2 , CO , Syngas, carbón, biomasa
Mineral de hierro	Fe_2O_3	Syngas, CH_4 , carbón, biomasa, H_2 , CO
Subproducto acero	Fe_2O_3	CH_4 , syngas
Red mud	Fe_2O_3	CH_4 , H_2 , CO
Olivino	Silicatos de Mg, Fe_2O_3	CH_4 , H_2
Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	CH_4 , H_2
Escoria Fe-Mn	Carbonatos Mn/Fe, $(\text{Fe,Mn})\text{O}$	CH_4 , H_2
Si-Mn	Silicatos, Mn_2O_3	CH_4 , H_2
Mineral de manganeso	MnO_2 , SiO_2	CH_4 , H_2
Mineral de manganeso	Mn_3O_4 , Fe_2O_3	CH_4 , syngas
Hidróxido de hierro	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	CH_4 , H_2
CaSO_4 puro	CaSO_4	H_2 , CO , syngas, CH_4 , carbón
Ilmenita/mineral de manganeso		Carbón, coque

En general, Colombia cuenta con un gran potencial geológico minero debido a la existencia de dos ambientes geológicos: el sistema Andino y el sistema de la Guayana. El sistema Andino de Colombia lo conforman tres cordilleras, cada una con un marco estructural complejo y un registro de varios pulsos magmáticos, relacionados a depósitos minerales. El segundo sistema corresponde al escudo Guayanés, con gran extensión geográfica (más de medio millón de km^2), con importantes depósitos de hierro, oro, aluminio, diamantes, tierras raras y manganeso, localizados en Venezuela y Brasil, muy cerca de las fronteras Colombianas. (Ministerio de Minas y Energía, 2009)

La existencia de estos ambientes geológicos sumado a las importantes reservas, ha hecho posible la explotación de minerales de gran interés económico, entre los que se destacan carbón, metales, piedras preciosas y minerales metálicos (Ministerio de Minas y Energía, 2009) siendo estos últimos de interés para el presente estudio.

Los minerales de óxidos comprenden aquellos compuestos naturales en los cuales el oxígeno aparece combinado con uno o más metales (óxidos simples y óxidos múltiples). Los óxidos son un grupo de minerales relativamente duros, densos y refractarios que, generalmente se

presentan en las rocas ígneas y metamórficas y en forma de granos detríticos resistentes en los sedimentos. El tipo de enlace en las estructuras de óxidos es por lo general fuertemente iónico.

En el proyecto macro denominado, “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)” dentro del cual se desarrolla la presente investigación, se han estudiado diferentes materiales naturales de distinta procedencia, principalmente Antioquia, Valle del Cauca y Nariño que podrían ser utilizados como TSO. Algunos de estos materiales son ilmenita, cromita, y minerales de hierro y de manganeso, los cuales se describen en más detalle a continuación, por ser los materiales cuyos residuos son objeto del presente estudio.

2.3.3 Ilmenita

La ilmenita es un óxido de hierro y titanio (FeTiO₃) que se forma originalmente en magmas, y después, cuando la roca se descompone por la meteorización, se concentra en arenas de ríos y playas principalmente. Es un mineral débilmente magnético, de color negro o gris, con una dureza de 5,5 a 6 y densidad de 4,7 g/cm³. La Ilmenita es muy similar en estructura a la hematita, pero con aproximadamente la mitad del hierro sustituido con titanio. Contiene el 47,34% de FeO y el 52,66% de TiO₂, aunque esta proporción es variable por la entrada del óxido férrico, reemplazable por magnesio y manganeso. Puede contener cantidades limitadas de Fe₂O₃ (menos del 6%) a temperaturas ordinarias (Klein & Hurlbult, 2006). En Colombia se identifican diferentes zonas donde se encuentra este material: Guaviare, Guaina, Putumayo, Santa marta y Nariño principalmente.

Existen numerosos estudios recientes que muestran un adecuado desempeño de ilmenita proveniente de Noruega, Australia y Sur África entre otros. A pesar de que la ilmenita presenta inicialmente una baja reactividad, después de varios ciclos redox experimenta un proceso de activación, aumentando su porosidad y reactividad notablemente al usar H₂, CO y CH₄ como combustibles. (Adanez et al., 2012)

De acuerdo a los estudios de (Leion, Lyngfelt, Johansson, Jerndal, & Mattisson, 2008), la ilmenita es un material de bajo costo atractivo para ser utilizado como transportador de oxígeno, ya que presenta altas conversiones de CO y conversiones moderadas de CH₄ y no muestra tendencia a disminuir su reactividad después de 3 días de experimentación. La reducción/oxidación de ilmenita procede entre la forma de ilmenita reducida, FeTiO₃, y la forma oxidada Fe₂TiO₅+TiO₂, con unas fases intermedias probables (Fe₂O₃, Fe₂O₃.TiO₂) sin excluir totalmente la presencia de otras fases intermedias.

2.3.4 Cromita

La cromita, de formula FeCr₂O₄, es un mineral de color negro a negro verdoso, de dureza 5,5. Es de gran valor comercial, ya que es el mineral principal del elemento cromo; Sin embargo, debido a las restricciones de minería y el hecho de que la cromita no se encuentra comúnmente en forma cristalizada, no está bien representada en las colecciones de minerales.

En Colombia existen reportes de mineralización de cromita al este de Medellín (yacimientos de Santa Elena), en los alrededores de Ituango, Yarumal, y Serranía de Baudó. Así mismo el autor reporta la existencia de cromita diseminada en la parte alta del Río Guapi. (Ortega Montero & Rojas, 2009)

2.3.5 Mineral de hierro

El hierro se presenta en casi todas las rocas sedimentarias en bajos porcentajes, pero cuando éstos son mayores al 30% representan un interés industrial. En cuanto a su origen se han explicado dos fuentes principales: meteorización y actividad volcánica, que permiten que el hierro sea segregado por procesos sedimentarios de tipo químico.

El hierro, como metal de transición que es, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, estos compuestos presentan una variada gama de colores que va desde el mineral prácticamente blanco (akaganeíta), hasta el negro intenso (magnetita), pasando por diversas tonalidades naranjas (lepidocrocita), rojos (hematita), marrones (goethita) y verdes (wustita). Se presentan en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas también bastante variadas,

como aislantes, semiconductores y conductores; antiferrromagnéticas, paramagnéticas o ferromagnéticas; todo ello asociado a las diferentes formas de cristalización. (Castaño & Arroyave, 1998)

Hematita y magnetita son los minerales de hierro cuantitativa y económicamente más importantes, junto con ellos se encuentra una amplia variedad de especies minerales que incluyen óxidos e hidróxidos, carbonatos, silicatos y sulfuros (Manosalva & Naranjo, 2007).

En el territorio colombiano, más concretamente en la Sierra Nevada de Santa Marta borde occidental, se reporta la existencia de pequeños depósitos de magnetita y magnetita titanífera; recientemente se ha reportado la existencia de manifestaciones de filones de magnetitas en la Serranía de Perijá, en áreas del Municipio de Curumaní (Cesar). El tipo de yacimientos así como su dimensión y reservas no está bien definido aún (Ortega Montero & Rojas, 2009).

Debido a su bajo costo y a su compatibilidad ambiental, los transportadores de base hierro son considerados una opción atractiva para aplicaciones con la tecnología CLC, a pesar de sus débiles características redox, como una baja conversión de metano y baja capacidad de transporte (Abad et al., 2007).

En estos transportadores, diferentes estados de oxidación pueden encontrarse cuando el Fe_2O_3 es reducido a Fe_3O_4 , FeO , Fe . Sin embargo, debido a limitaciones termodinámicas, solo la transformación de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4) puede ser aplicable en sistemas CLC industriales con una configuración de reactores de lecho fluidizado interconectados. Promover reducciones a wustita (FeO) o Fe produciría una disminución considerable de la pureza del CO_2 obtenido en el reactor de combustible ocasionado por el incremento de las concentraciones en el equilibrio de CO e H_2 (Jerndal, Mattisson, & Lyngfelt, 2006). Además de las limitaciones termodinámicas mencionadas, algunos autores han encontrado problemas de aglomeración en el lecho, asociados con el cambio de fase de wustita a magnetita en la etapa de oxidación en el reactor de aire (Adanez et al., 2012). Otras características químicas son ventajosas en el uso de estos transportadores, como la baja tendencia a formación de

carbón y no presentar riesgo de formación de sulfuro o sulfatos debido a contenido de azufre en el gas combustible o a la temperatura de operación (Adanez et al., 2012).

2.3.6 Mineral de manganeso

Se encuentra en la naturaleza especialmente en forma de pirolusita (MnO_2). Al igual que con los transportadores de base hierro, se ha encontrado especial interés en la literatura en el desarrollo de materiales de base manganeso teniendo en cuenta que este óxido metálico es considerado un material económico y no tóxico. Adicionalmente, la capacidad de transporte es mayor comparada con compuestos de base hierro. (Adanez et al., 2012)

Varios estados de oxidación pueden involucrarse en las reacciones redox del manganeso. El MnO_2 descompone a una temperatura aproximada de 500°C , mientras el Mn_2O_3 es termodinámicamente estable en aire a temperaturas menores a 900°C . Sin embargo a temperaturas mayores a 800°C solo la presencia de Mn_3O_4 podría ser estable (Stobbe, de Boer, & Geus, 1999), (Zafar, Abad, Mattisson, Gevert, & Strand, 2007). Por otro lado, (Fossdal et al., 2011) analizaron el comportamiento como TSO de varias menas de hierro y manganeso, como también productos industriales de hierro y manganeso, durante repetidos ciclos redox usando syngas y metano como gas combustible. Respecto a la reactividad de los materiales, encontraron una mena de manganeso como el material más prometedor para aplicaciones con la tecnología CLC; sin embargo, (Leion & Mattisson, 2009) concluyeron que las menas de manganeso mostraban una pobre estabilidad mecánica y pobres propiedades de fluidización convirtiéndolo en un inadecuado transportador de oxígeno.

Además de óxidos puros, también es posible encontrar materiales con óxidos combinados que pueden ser utilizados como TSO, como los óxidos de manganeso y silicio considerados económicos y de bajo impacto para la salud y el medio ambiente. Un diagrama binario de este sistema se muestra en la figura 5.

Para una relación molar $\text{Si}/(\text{Mn}+\text{Si})$ menor a 0,14, el sistema se comporta similar a un óxido de manganeso puro de acuerdo a la reacción (4) a temperaturas superiores a 800°C , mientras

para una relación molar Si/(Mn+Si) mayor a 0,14 el mecanismo de desacoplamiento de O₂ involucra la descomposición de braunita a rodonita de acuerdo a la reacción (5). A temperaturas mayores a 980°C el exceso de Si se comporta como un inerte y está presente como tridimita (SiO₂).

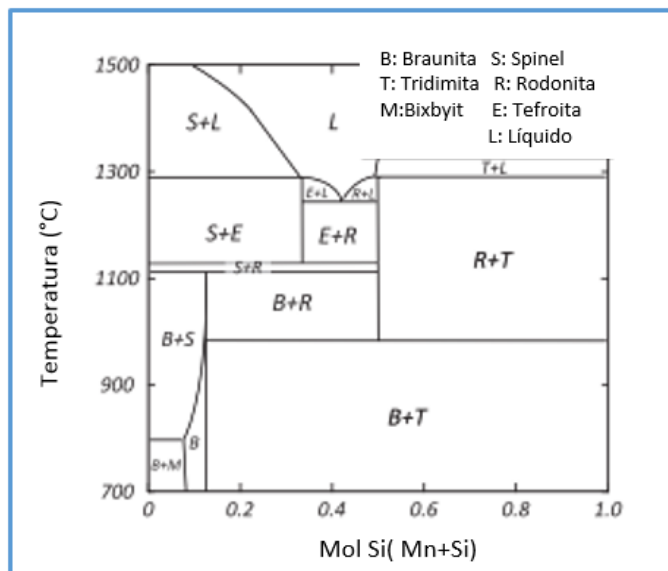
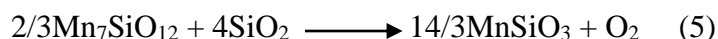
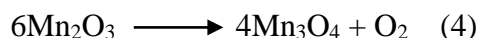
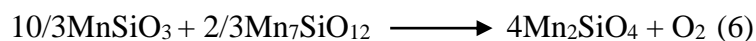


Figura 5. Diagrama de fases binario de óxidos de silicio y manganeso. Adaptado de (Rydén, Leion, Mattisson, & Lyngfelt, 2014)

De acuerdo a la figura 5 la anterior reacción solo se lleva a cabo completamente cuando la relación molar Si/(Si+Mn) es igual a 0,50, porque de otra manera la braunita y la tridimita (SiO₂) estarán en exceso. Para relaciones molares entre 0,14 y 0,50 se promueve el desacoplamiento de O₂ en lugar de la conversión de rodonita a tefroita (Mn₂SiO₄), la cual toma lugar a temperaturas mayores en una segunda etapa de acuerdo a la reacción (6) (Rydén et al., 2014):



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Inicialmente se realizó, con un equipo de trabajo multidisciplinario y contando con los servicios de una empresa local, la construcción y puesta en marcha de un prototipo destinado a operar bajo la tecnología Chemical Looping Combustion (CLC). Paralelamente se llevó a cabo la selección de aquellos materiales objeto del presente estudio y una vez en puesto en marcha el prototipo, con cada uno de estos materiales se realizaron ciclos de reducción-oxidación en un reactor de lecho fluidizado utilizando diferentes gases combustibles; recolectando al final del proceso las muestras de residuos de TSO. Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de los residuos mediante seis análisis diferentes para comparar algunas de sus propiedades con las obtenidas en estudios anteriores de los materiales originales, establecer el efecto del gas reductor en la caracterización de los residuos y adicionalmente determinar de manera preliminar la viabilidad ambiental del uso de los materiales como TSO.

En términos ambientales se limitó el estudio a la presencia de metales peligrosos, al igual que en las investigaciones previas realizadas. De acuerdo al decreto 4741 de 2005 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, existen más de 30 contaminantes (orgánicos e inorgánicos) cuya presencia en un residuo puede determinar que sea considerado como peligroso. Sin embargo, teniendo en cuenta el origen y la composición de los materiales en estudio, se restringió el estudio a la identificación de metales. A continuación se describe la secuencia de actividades desarrolladas a lo largo del presente estudio.

3.1 CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DEL PROTOTIPO

Se construyó y se puso en marcha, trabajando con un equipo multidisciplinario, un prototipo que permitiera evaluar el sistema de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC), dentro del marco del proyecto macro denominado “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)”. El diseño estuvo a cargo de la Doctora Carmen Rosa Forero, directora del presente estudio. Para la construcción se contó con la participación de la empresa local de Ingeniería, Andar Ingeniería SAS y en la parte eléctrica, instrumentación y control se contó con el apoyo de la Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica.

3.2 SELECCIÓN DE LOS MATERIALES

Dentro del marco del proyecto “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)” se han caracterizado y estudiado previamente la capacidad de transporte, cinética y reactividad de más de 10 materiales de bajo costo considerados como posibles transportadores de oxígeno, obtenidos de diferentes partes del país. Para esto, se realizó en estudios previos una búsqueda de información con los títulos mineros en las cámaras de comercio y las oficinas del Servicio Geológico Colombiano, para luego establecer contactos a nivel nacional para la obtención y envío de muestras a la Universidad del Valle en Cali (Vivas, 2014).

De dichos materiales se seleccionaron para el presente estudio, aquellos que presentaron anteriormente mejores resultados en su desempeño como transportadores de oxígeno, en términos de capacidad de transporte, cinética y reactividad, calculadas mediante análisis termogravimétrico (TGA)(Gonzales Casamachin & Parra Gutierrez, 2015) (Arango & Vasquez, 2016) (Mejía Paredes & Jaramillo Romero, 2015)

Los seis materiales seleccionados para el presente estudio se resumen en la tabla 5, los cuales fueron evaluados en el prototipo para finalmente obtener las muestras requeridas para la caracterización.

Tabla 5. Materiales potenciales a ser usados como TSO

MATERIAL	CÓDIGO	ESPECIFICACIÓN
1	CRSI003	Cromita grado siderúrgico
2	FEMA004	Óxidos de Hierro – Magnetita
3	FEMA011	Óxidos de Hierro
4	ILME007	Ilmenita
5	OXMN009	Óxidos de Manganeso(Valle del cauca)
6	OXMN010	Óxidos de Manganeso (Nariño)

3.3 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se recolectaron en el último ciclo de reducción y de oxidación (ciclo 30) en el reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFd) destinado para la experimentación del proceso CLC, operado bajo las condiciones resumidas en la tabla 6. Idealmente el residuo que debería analizarse, sería aquel material particulado recolectado en los filtros a la salida del reactor dispuestos para tal fin. Sin embargo teniendo en cuenta la cantidad de muestra necesaria para realizar los análisis de caracterización (120 g aproximadamente) y la carga del reactor (300g), se decidió trabajar con el residuo del lecho fluidizado al cabo de 30 ciclos, ya que no era posible obtener la cantidad de finos requerida para realizar la caracterización.

Tabla 6. Condiciones de operación en el proceso CLC

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Temperatura	950°C
Numero de ciclos	30
Tamaño de partícula	100 - 300 micras
Gas reductor	CH ₄ (20%) – N ₂ (80%); H ₂ (25%) – N ₂ (75%)
Gas oxidante	100% aire
Caudal (l/h)	Variable (Superior a 2.0 velocidad mínima de fluidización)
Masa TSO (g)	300

La temperatura seleccionada corresponde a aquella con la cual los transportadores presentaron mejor desempeño en pruebas anteriores en el sistema TGA. El número de ciclos se estableció como un número adecuado para evaluar de manera preliminar el comportamiento del lecho fluidizado y poder obtener las muestras de residuos de los transportadores. El caudal se estableció durante la operación del equipo teniendo en cuenta que superara en un factor de 2 o superior, la velocidad mínima de fluidización para cada transportador y que no se presentara sobrepresión en el reactor.

En la tabla 7 se resume la velocidad mínima de fluidización, velocidad terminal y caudal mínimo requerido (caudal correspondiente a dos veces la velocidad mínima de fluidización) para cada transportador de oxígeno objeto de estudio. Las ecuaciones para evaluar la velocidad

mínima de fluidización, velocidad terminal y caudal mínimo requerido se presentan en el anexo D.

Tabla 7. Velocidad mínima y terminal de fluidización

TSO	GAS REDUCTOR	DENSIDAD (Kg/m ³)	VEL. MINIMA FLUIDIZACIÓN (cm/s)	VELOCIDAD TERMINAL (cm/s)	CAUDAL MINIMO (l/h)
CRSI003	H ₂	4964	3,4	229,4	>120
FEMA004	H ₂	4943	3,4	228,5	>120
FEMA011	H ₂	3116	2,2	147,4	>76
FEMA011	CH ₄	3116	2	127	>69
ILME007	H ₂	4639	3,2	215,2	>110
OXMN009	H ₂	3286	2,3	155,1	>80
OXMN010	H ₂	3009	2,1	142,6	>70
OXMN010	CH ₄	3009	1,9	122,9	>68

3.3.1 Efecto del gas reductor

Con el fin de evaluar el efecto del gas reductor en la caracterización de los residuos; con los materiales FEMA011 y OXMN010 se realizaron corridas en el prototipo manteniendo las condiciones de operación reportadas en la tabla 6 con cada uno de los dos gases reductores y se recolectaron al final del proceso los residuos para su caracterización. Se utilizaron estos dos materiales teniendo en cuenta que fueron los que técnicamente mostraron mejor desempeño en los estudios previos realizados (referenciados en la sección 3.2.)

Los dos gases reductores utilizados fueron H₂ y CH₄ mezclados con N₂ en las proporciones mencionadas en la tabla 6. El N₂ se utilizó como gas inerte, el cual permitió alcanzar los caudales requeridos y adicionalmente evitaba que se alcanzaran elevadas temperaturas durante la etapa de oxidación. Al finalizar la experimentación, se compararon los resultados obtenidos en la caracterización de los residuos de FEMA011 obtenidos al utilizar H₂ y CH₄ y se determinó si existía alguna diferencia entre los resultados asociada al gas utilizado. El mismo tratamiento se realizó para los residuos de OXMN010. En total se recolectaron 16 muestras como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Residuos de TSO

# MUESTRA	CODIGO MATERIAL	AL FINALIZAR 30 CICLOS	GAS REDUCTOR
1	CRSI003	Oxidación	H ₂
2		Reducción	
3	FEMA004	Oxidación	H ₂
4		Reducción	
5	FEMA011	Reducción	H ₂
6		Oxidación	
7		Reducción	CH ₄
8		Oxidación	
9	ILME007	Oxidación	H ₂
10		Reducción	
11	OXMN009	Oxidación	H ₂
12		Reducción	
13	OXMN010	Oxidación	H ₂
14		Reducción	
15		Oxidación	CH ₄
16		Reducción	

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS

A cada una de las muestras reportadas en la tabla 8 se les realizó los análisis descritos a continuación:

3.4.1 Distribución del tamaño de partículas

El tamaño original de los materiales utilizados como TSO se encontraba en el rango 100-300 μm y se esperaba una reducción del tamaño de partícula ocasionado por la fricción en el lecho fluidizado durante el proceso. Por lo anterior, para determinar la distribución del tamaño de partículas de los diferentes residuos, se realizó un proceso de separación mecánica utilizando los tamices de la serie Tyler que se mencionan en la tabla 9, seleccionados de acuerdo a la disponibilidad de los mismos en el Laboratorio de Combustión Combustibles. Inicialmente se pesó vacío cada tamiz, incluyendo la bandeja que recogió los fondos (partículas menores a 63 μm), a continuación se cargó el tamiz superior con la totalidad de la muestra y se sometió la

serie de tamices a vibración durante 5 minutos. Al finalizar este tiempo se pesó cada tamiz con la muestra retenida y se determinó el porcentaje retenido en cada malla.

Tabla 9. Tamices utilizados para la distribución de tamaño de partículas de los residuos

TAMIZ	PARTICULAS RETENIDAS
115	>125 μm
150	> 105 μm
200	>74 μm
250	>63 μm

3.4.2 Resistencia mecánica

Se enviaron las muestras al instituto de Carboquímica (Zaragoza, España) con el fin de realizar un análisis de resistencia a la rotura, utilizando el dinamómetro Shimpo FGN-5X que se muestra en la figura 6. El proceso consistió en colocar una partícula de la muestra en la superficie plana del dinamómetro y ejercer presión con la punta de la masa del equipo hasta la rotura. El valor de resistencia mecánica se obtuvo como la media de 20 medidas de la fuerza ejercida sobre las partículas hasta su rotura expresada en Newton. Este análisis permitió comparar como se afectó esta propiedad mecánica de los materiales al ser sometido a los 30 ciclos en el reactor de lecho fluidizado y puede servir de manera preliminar para otros estudios que busquen determinar el número de ciclos posibles o tiempo de vida del material.



Figura 6. Dinamómetro Shimpo FGN-5X

3.4.3 Análisis con difracción de rayos X (XRD)

Teniendo en cuenta que para los diferentes residuos en estudio (ricos en óxidos metálicos) existen diferentes fases cristalinas posibles, se buscó identificar cuáles de dichas estructuras se encontraban presentes en cada residuo, utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD). Este resultado fue útil para comparar las fases cristalinas presentes en el estado oxidado y reducido de cada muestra con el fin de predecir las reacciones que se llevaron a cabo en el reactor.

3.4.4 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El análisis se realizó en el Laboratorio de microscopía electrónica de barrido ubicado en la escuela de Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingenierías de la Universidad del Valle, con el microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6490LV (figura 7). Mediante este análisis se observó la superficie de las partículas (morfología) de los residuos de TSO a diferentes magnificaciones del equipo (X50, X100, X3000) capturando una fotografía en cada magnificación. Cada acercamiento se realizó sobre un solo punto de la imagen seleccionado por el investigador, de tal forma que fuera representativo respecto a la forma de las partículas observadas.

Lo anterior permitió comparar como se afectó la morfología de las partículas respecto a los resultados obtenidos en los materiales originales (antes de ser sometidos a los ciclos en el reactor de lecho fluidizado). Adicionalmente, en la magnitud X100, se realizó un análisis semi-cuantitativo elemental en seis puntos específicos del material mediante la técnica EDS (Espectroscopía de energía dispersiva); estos puntos fueron definidos por el investigador, teniendo como criterio aquellas zonas que presentaban alguna característica diferente en su morfología.



Figura 7. Microscopio electrónico de barrido JeolJSM6490LV

3.4.5 Análisis con fluorescencia de rayos X

Con el fin de determinar la composición elemental de los residuos en sus fases oxidada y reducida, se realizó el análisis con fluorescencia de rayos X. Este análisis se incluyó para tener una mayor precisión de los constituyentes de los residuos, teniendo en cuenta que el resultado del análisis EDS es semicuantitativo y no garantiza que existan otros elementos no detectados durante la prueba. Estos resultados junto con la determinación de metales en el lixiviado fueron la base para la clasificación de los residuos de acuerdo a la normatividad para residuos peligrosos.

3.4.6 Determinación de metales potencialmente tóxicos en el lixiviado

Este ensayo se realizó buscando establecer si los residuos de TSO evaluados en el presente proyecto, son o no tóxicos y por consiguiente peligrosos de acuerdo a la normatividad Colombiana vigente. Lo anterior permitió evaluar de manera preliminar la viabilidad ambiental del uso de diferentes materiales de bajo costo como transportadores de oxígeno, ya que como se mencionó en la sección 2.3, una de las características importantes a evaluar de los materiales considerados como potenciales para ser utilizados como TSO en la tecnología CLC,

es que sean amigables con el medio ambiente. Utilizar un material cuyos residuos resulten ser peligrosos, implica un incremento de los costos de esta tecnología teniendo en cuenta que sería necesario un tratamiento y/o disposición final especial para estos residuos con el fin de evitar daños a la salud y/o al medio ambiente.

De acuerdo a la tabla 3, existen más de 30 contaminantes (orgánicos e inorgánicos) cuya presencia en un residuo puede determinar que sea considerado como tóxico y por tanto peligroso, así como una lista de constituyentes que le otorgan la clasificación de peligroso a un residuo (Anexo A). Sin embargo, teniendo en cuenta las investigaciones anteriores realizadas en esta materia, así como la caracterización de los materiales originales, se restringió el estudio a la posible toxicidad de algunos de los metales que componen los residuos de TSO.

Inicialmente se realizó el procedimiento de extracción (TCLP), contemplado en la resolución 0062 del IDEAM, utilizando el molino de bolas de la planta piloto de la escuela de Ingeniería Química (figura 8) adaptado para el procedimiento mencionado. El equipo cuenta con un contenedor plástico de 2,5 litros, en el cual se cargó el sólido con el fluido de extracción. El contenedor está soportado sobre dos rodillos que giran a una velocidad ajustable por el usuario.

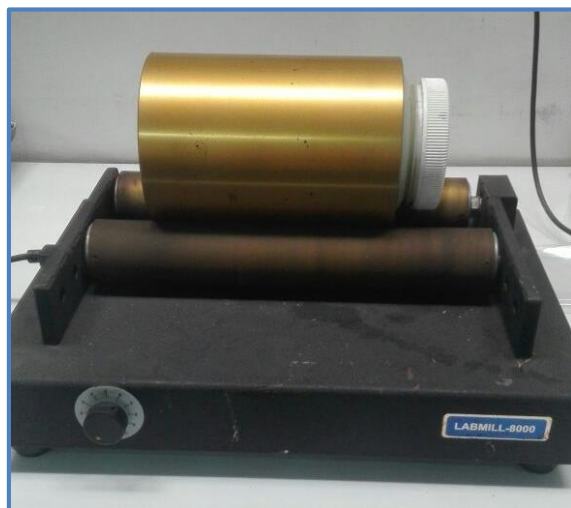


Figura 8. Equipo utilizado para la extracción TCLP

Con el fin de determinar el fluido de extracción a utilizar, el cual es función de la alcalinidad del residuo, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se tomó 5 gramos de muestra (residuo) en un erlenmeyer de 500 ml.
- Se adicionó 96,5 ml de agua grado reactivo al vaso, se cubrió con un vidrio de reloj y se agitó vigorosamente por cinco (5) minutos utilizando un agitador magnético.
- Se midió y registró el pH (pH inicial). Si el $\text{pH} < 5$, el fluido de extracción a utilizar con la muestra fue el No.1
- Si el $\text{pH} > 5$, se adicionó 3,5 ml de HCl 1N, se mezcló brevemente, se cubrió con un vidrio de reloj y se calentó hasta 50°C por 10 minutos.
- Se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y se registró el pH (pH final). Si el $\text{pH} < 5$ se utilizó el fluido de extracción No. 1 y si el $\text{pH} > 5$ se utilizó el fluido de extracción No. 2

Para preparar el fluido de extracción No.1, se diluyó 5,7 ml de ácido acético glacial concentrado (17,5 N) en 500 ml de agua grado reactivo, se adicionó 64,3 ml de NaOH 1N y se aforó a un litro ($\text{pH } 4,93 \pm 0,05$). Para preparar el fluido de extracción No. 2, se diluyó 5,7 ml de ácido acético glacial concentrado con agua grado reactivo hasta un volumen de un litro ($\text{pH } 2,88 \pm 0,05$).

Una vez seleccionado el fluido de extracción a utilizar, el sólido (residuo) se puso en contacto con una cantidad de fluido de extracción igual a 20 veces el peso del residuo seco durante 18 ± 2 horas a 30 ± 2 rpm. Después del periodo de extracción se filtró utilizando un papel filtro de fibra de vidrio de $0,8 \mu\text{m}$, separando así el sólido del extracto líquido, el cual representa el extracto TCLP. Los metales a analizar se definieron teniendo en cuenta aquellos que estuvieran incluidos como contaminantes en el decreto que reglamenta la prevención y manejo de los residuos peligrosos (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2005), tabla 3, y adicionalmente se encontraran en la composición elemental de los materiales originales, la cual se realizó en estudios anteriores mediante la técnica FRX (tabla 10). De acuerdo a lo anterior se estableció que los metales objeto de estudio serían Ba y Cr.

Teniendo en cuenta que las investigaciones anteriores en esta temática se realizaron bajo estándares de la Unión Europea, se tuvo en cuenta además de los metales contemplados por la normatividad Colombiana ya mencionada, aquellos presentes en la decisión 2003/33/CE

(Consejo de la Unión Europea, 2002). Por lo anterior, también se analizó en el extracto los metales Cu, Zn y Ni para aquellos residuos cuya composición elemental del material original indicara la presencia de estos metales.

Una vez realizado el procedimiento de extracción, se analizó la presencia de los metales utilizando la técnica de absorción atómica en el laboratorio de Análisis Industriales- Departamento de Química de la Universidad del Valle. Teniendo en cuenta la sensibilidad del equipo para los diferentes metales (Ni: 0,14mg/l, Cr: 0,078mg/l, Cu: 0,077 mg/l, Zn: 0,018mg/l, Ba: 0,46mg/l), se concentró previamente 10 veces el extracto resultante, utilizando un horno a 100°C, con el fin de asegurar que el equipo pudiera detectar concentraciones menores a los límites máximos permitidos por la normatividad de residuos peligrosos.

Tabla 10. Composición elemental de materiales originales (FRX)

MUESTRA	CRSI003	FEMA004	FEMA011	ILME007	OXMN009	OXMN010
	%	%	%	%	%	%
Si	0,828	0,013	1,580	2,352	1,805	12,999
Al	3,520	0,926	0,398	0,511	0,236	2,478
Fe	27,191	41,489	65,910	30,646	0,951	3,477
Ca	0,165	0,283	0,808	0,922	0,534	1,894
Mg	2,793	1,249	0,147	0,265	0,062	0,748
Na		0,021		0,093	0,028	0,412
K				0,035	0,041	0,174
S	0,047	0,005	0,030	0,010	0,005	0,030
Cu		0,009	0,024		0,008	0,128
Zn	0,227	0,097		0,033	0,006	0,031
Sc	0,001	0,002		0,001		
Ti	2,620	12,877	0,031	24,489	0,012	0,162
V	0,154	0,243	0,004	0,166	0,127	0,016
Cr	28,707	7,000	0,019	0,015	0,010	0,024
Co	0,015	0,008				0,006
Ni	0,053	0,034	0,010	0,005	0,005	0,012
P	0,015	0,040	0,000	0,075	0,057	0,095
Mn	0,458		0,034	2,486	53,451	35,660
Ba	0,046				0,019	0,347
Ru		0,005	0,013			
O	33,113	31,752	30,985	34,220	18,707	30,704
LOI	0,000	0,550	0,000	3,530	23,060	10,320
SUMA	99,951	96,604	99,995	99,855	99,121	99,714

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DEL PROTOTIPO

A continuación se describe de manera resumida las principales características del prototipo instalado en el laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle, con el fin de evaluar el comportamiento de los materiales en un sistema de combustión avanzada: combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC).

El corazón del sistema, es un reactor de lecho fluidizado discontinuo en el cual se llevan a cabo ciclos de purga-reducción-purga-oxidación, a diferencia de la mayoría de equipos disponibles en esta tecnología en la cual se cuenta con reactores independientes para llevar a cabo la reducción y oxidación del TSO. En la figura 9 se muestra un diagrama del sistema para llevar a cabo el proceso CLC.

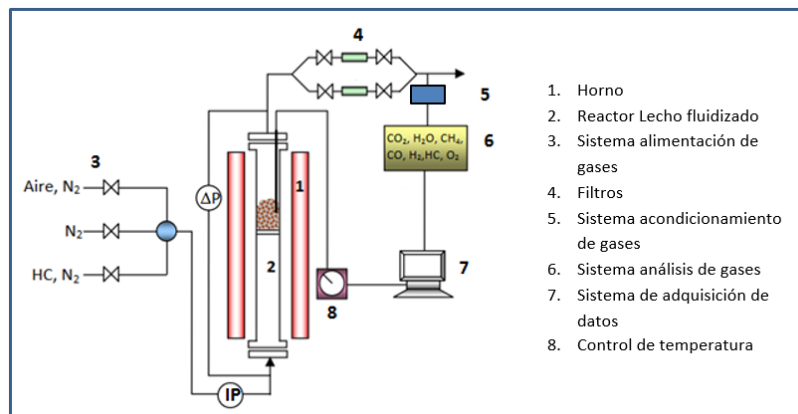


Figura 9. Diagrama del sistema CLC discontinuo. Adaptado de (Forero, 2011)

Horno (1): el horno proporciona el calor necesario para alcanzar la temperatura de operación en el reactor. El calentamiento se realiza a través de resistencias eléctricas de 2,2 Kw a 220 V y está diseñado para operar hasta 1100°C. Es cilíndrico y rodea el reactor en dos secciones que se cierran alrededor del cuerpo del reactor (figura 10). El material es cerámico con carcasa en acero inoxidable y aislamiento de fibra cerámica.

Reactor de lecho fluidizado (2): está construido en acero inoxidable 310, tiene 0,0523m de diámetro interno y 0,5m de altura, con una zona de precalentamiento de 0,3m justo debajo del

distribuidor. El distribuidor consiste en una placa difusora, con 37 orificios de 1 mm aproximadamente, en la entrada de los gases con el fin de garantizar una distribución uniforme de los mismos en todo el lecho. Las líneas de entrada y salida son en acero inoxidable 316 de diámetro $\frac{1}{4}$ " y está equipado con indicadores de presión y temperatura. La temperatura en el interior del lecho se mantiene constante mediante la unidad de control de temperatura, la cual puede alcanzar un máximo de 1000°C teniendo en cuenta el material de fabricación del reactor y las características del horno. En la figura 10 se observa el reactor y el horno de calentamiento



Figura 10. Reactor discontinuo LFD y horno de calentamiento para el sistema CLC.

Sistema alimentación de gases (3): el sistema de alimentación de gases regula el suministro de nitrógeno, aire, gas combustible y/o las mezclas requeridas de acuerdo a las necesidades del proceso. Los gases provienen de los respectivos cilindros, excepto el aire que viene del compresor del laboratorio o se succiona del ambiente. Estos gases pasan por una unidad de regulación donde se ajusta la presión requerida hacia al proceso (2 bar) y se envían hacia el sistema de alimentación que se observa en la figura 11.

El flujo se regula a través de los diferentes rotámetros instalados (una para cada gas) y la trayectoria de los diferentes gases dentro de los ciclos continuos de purga (nitrógeno)-reducción (gas combustible)-purga (nitrógeno)-oxidación (aire) se controla a través de las electroválvulas solenoides. Para el manejo de las electroválvulas se dispuso en la mesa de

trabajo un equipo de cómputo con un sistema de adquisición de datos, donde se aloja el aplicativo desarrollado bajo el criterio Interfaz Hombre Máquina (HMI).



Figura 11. Sistema alimentación de gases

En total se instalaron 5 líneas de transporte desde el banco de trabajo. Tres dirigidas al reactor, los analizadores y el quemador y dos hacia la atmósfera, que se usan de acuerdo a las necesidades del proceso.

Filtros (4): en la línea de salida de los gases del reactor, se instalaron dos filtros (figura 12) con el fin de remover el material particulado arrastrado por los gases (finos). Están instalados de tal forma que mientras un filtro está en operación el otro se encuentra en limpieza. La recolección de los finos en estos filtros permite hacer el cálculo de la velocidad de atrición de los materiales.



Figura 12. Filtros para recolección de finos

Sistema acondicionamiento de gases (5): está compuesto por un acondicionador de gases, una bomba y un tanque de condensados (figura 13). El acondicionador de gases permite remover el material particulado de los gases provenientes del reactor y ajustar la temperatura a 5°C en promedio antes de ingresar a los analizadores. Es un equipo de dos vías a 115 V, cada vía cuenta con un enfriador, filtro de 0.3 micras, bomba de gas y bomba peristáltica para remover los condensados continuamente hacia el tanque de condensados de 19 litros de capacidad. Cuenta con 2 entradas de gas, 2 salidas de gas y 2 salidas de condensados. Todos los componentes están instalados dentro de una estructura compacta de acero, para evitar el polvo y perturbaciones.

Sistema análisis de gases (6): este sistema permite cuantificar la composición de los gases a la salida del reactor con el fin de determinar el porcentaje de conversión en el proceso de combustión. Está compuesto por tres analizadores dos de ellos conectados en serie y uno con entrada y salida independiente (analizador de H₂). El CO en el rango de 0 - 10% y NO en el rango de 0 - 5000 vpm, se detectaron en el analizador 1 (Ultramat 23, Marca Siemens), el cual opera con caudales entre 1,2 y 2 l/min, una humedad relativa < 90% y temperatura máxima de los gases de 50°C. Por otro lado, el CO₂ en el rango 0-25%, CH₄ 0-10%, SO₂ 0-2500 vpm y O₂ en el rango 0-25% se detectaron utilizando el analizador 2 (Ultramat 23, marca Siemens) con las mismas condiciones de operación descritas para el analizador 1. Finalmente el H₂ se cuantificó utilizando el analizador 3 (Calomat 6, Marca Siemens), en el rango de 0 a 5% a una T máxima de 50°C y con un caudal de 0,5 a 1,5 l/h.

Los analizadores están instalados dentro de una celda auto soportada para evitar perturbaciones en la lectura ocasionado por efecto de la temperatura y corrientes de aire (figura 13). Los analizadores cuentan con un display en la parte frontal para la visualización de las lecturas, rotámetro para ajuste del caudal y en la parte posterior cuentan con conexiones para la entrada y salida de gases en acero inoxidable con un diámetro de 1/4".

Sistema de adquisición de datos (7): se trata de un aplicativo desarrollado bajo el criterio Interfaz Hombre Máquina (HMI), implementado por personal de la escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad del Valle. Con el sistema se accionan las

electroválvulas ubicadas en sistema alimentación de gases, para bloquear o permitir el paso de los gases hacia el reactor de acuerdo a la etapa que se esté llevando a cabo. También se registra la información que proviene de los analizadores y se realiza el registro de la temperatura interna del reactor. Las prestaciones que se tienen con el aplicativo HMI son:

- Manejo de tendencias por señal individual o en bloques seleccionables por el usuario
- Almacenamiento de la información
- Recuperación de la información en formato texto o en hoja de calculo
- Tratamiento de señales digitales, las cuales permiten vía un módulo de relés, accionar de manera programada las electroválvulas para el suministro de los gases hacia el reactor.
- Reprogramación de rutinas para el accionamiento secuencial de válvulas solenoides (electroválvulas)
- La posibilidad de realizar el control de temperatura desde el HMI. Sin embargo no se hizo uso de esta opción ya que el control lo realiza el controlador TC01.



Figura 13. Sistema acondicionamiento y análisis de gases. A) Tanque de condensados, B) Bomba, C) Acondicionador de dos vías, D) Analizador 1, E) Analizador 2, F) Analizador 3

Control de temperatura (8): se realiza con el controlador (TC01). Para llevar a cabo este control se cuenta con los elementos y señales ilustrados en la figura 14, donde SP: set point,

PV: variable de proceso, TT01: transmisor de temperatura. El elemento TD48A2STP, es el amplificador de potencia, el cual regula la corriente eléctrica (I) vía a la resistencia del horno del reactor, con lo cual se consigue elevar la temperatura hasta el valor deseado. La temperatura máxima de operación fue 950°C.

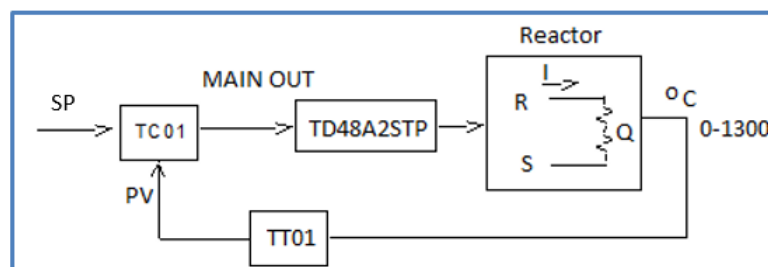


Figura 14. Sistema control de temperatura del reactor

4.2 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

En la tabla 11 se resume la cantidad de residuo recolectado para cada transportador después de haber sido sometido un tiempo de operación variable en el reactor de lecho fluidizado. El tiempo fue variable para cada transportador, ya que la duración de la etapa de oxidación y reducción fue diferente para cada uno de los materiales dependiendo de su comportamiento en el sistema CLC.

El tiempo de reducción para cada material corresponde al momento en el que se evidenció un aumento de la concentración de H_2 o CH_4 (dependiendo del gas en uso), en la corriente de salida del reactor durante la etapa de reducción, comportamiento asociado a la finalización de la reacción entre el combustible alimentado y el oxígeno aportado por el transportador. Por otro lado, el tiempo de oxidación para cada material fue aquel en el cual se alcanzó un porcentaje de oxígeno cercano al 21% en los gases de salida durante la etapa de oxidación, lo que representa la regeneración del transportador de oxígeno.

La diferencia de los tiempos para los diferentes materiales evaluados, se asocia a la reactividad y capacidad de transporte de cada material como también al caudal de reducción y oxidación utilizado, el cual no se mantuvo constante en todas las pruebas debido. Adicionalmente en el caso particular de la FEMA011 utilizando H_2 como gas reductor, el número de ciclos fue

menor (22 ciclos) al de los demás transportadores (30 ciclos) por dificultades durante la operación. La cantidad de muestra obtenida fue variable teniendo en cuenta pérdidas por diversos factores: generación de finos atrapados en el sistema de filtros, arrastre por la corriente de salida de gases y/o pérdidas de material en el proceso de descarga del reactor. Los finos generados durante el tiempo de operación para cada transportador, se recogieron en los filtros ubicados en la línea de salida de los gases del reactor; con estos datos se calculó la velocidad de atrición promedio para cada material, la cual se reporta en la tabla 11.

Como se observa, los materiales FEMA011 y OXMN010 son los que presentan una mayor velocidad de atrición, lo que representaría a escala industrial un mayor consumo del transportador y mayor generación de residuos sólidos, respecto a los demás materiales. Teniendo en cuenta que los tiempos de operación en todos los casos fueron cortos, se recomienda evaluar esta propiedad durante periodos más largos de operación, con el fin de determinar el comportamiento de la generación de finos en el tiempo.

Tabla 11. Cantidad de muestra, tiempo de operación y velocidad de atrición para cada residuo de TSO

RESIDUOS TSO	GAS REDUCTOR	CANTIDAD DE MUESTRA (g)	TIEMPO DE OPERACIÓN (h)	VELOCIDAD DE ATRICIÓN (%/h)
CRSI003 OXI	H ₂	118,9	8,3	0,0027
CRSI003 RED		132,3		
FEMA004 OXI	H ₂	141,3	7,8	0,0074
FEMA004 RED		145,2		
FEMA011 OXI	H ₂	140,4	7,3	0,2007
FEMA011RED		128,1		
FEMA011OXI	CH ₄	120,1	3,7	0,4156
FEMA011 RED		137,8		
ILME007 OXI	H ₂	129,5	6,5	0,0008
ILME007 RED		145,2		
OXMN009 OXI	H ₂	122,9	4,1	0,0653
OXMN009 RED		109		
OXMN010 OXI	H ₂	119,1	9,1	0,0059
OXMN010 RED		102,5		
OXMN010 OXI	CH ₄	116,6	4,5	0,1506
OXMN010 RED		111,7		

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS

4.3.1 Distribución del tamaño de partícula

En la tabla 12 se presenta la distribución del tamaño de partícula de los diferentes residuos. Se observan porcentajes cercanos entre las fases reducida y oxidada de cada material ya que en los dos casos el material estuvo sometido al mismo tiempo de operación en el lecho fluidizado.

Tabla 12. Distribución del tamaño de partícula de los residuos

TSO	GAS	TAMIZ				FONDO	% Partículas <105 µm
		115	150	200	250		
		% TAMAÑO DE PARTÍCULA					
		>125 µm	105-125 µm	74-105 µm	63-74µm	< 63 µm	
CRSI003 OXI	H ₂	96,28	3,28	0,19	0,17	0,08	0,44
CRSI003 RED		95,46	3,70	0,23	0,15	0,45	0,83
FEMA004 OXI	H ₂	90,45	7,78	1,34	0,28	0,14	1,77
FEMA004 RED		88,43	9,16	1,79	0,41	0,21	2,41
FEMA011 OXI	H ₂	42,39	22,13	11,88	9,55	14,04	35,47
FEMA011 RED		60,87		14,13	11,97	13,03	39,13
FEMA011 OXI	CH ₄	54,54	18,07	7,49	10,07	9,83	27,39
FEMA011 RED		42,24	23,29	8,35	10,16	15,97	34,47
ILME007 OXI	H ₂	94,83	3,71	0,23	0,15	1,08	1,47
ILME007 RED		94,63	4,55	0,28	0,07	0,48	0,83
OXMN009 OXI	H ₂	84,78	12,53	1,06	1,22	0,41	2,69
OXMN009 RED		89,08	9,63	0,7	0,28	0,28	1,28
OXMN010 OXI	H ₂	36,44	20,99	10,50	13,69	18,39	42,57
OXMN010 RED		35,71	28,59	9,85	8,00	17,85	35,71
OXMN010 OXI	CH ₄	32,33	23,07	14,49	14,07	16,04	44,60
OXMN010 RED		25,78	42,79	17,37	10,30	3,76	31,42

Como se evidencia en la última columna de la tabla, los residuos de los materiales FEMA011 y OXMN010, evaluados con los dos gases reductores, presentaron mayor desgaste al ser sometidos al proceso CLC, encontrando que un porcentaje de partículas superior al 30% presentó un tamaño inferior al tamaño inicial de los transportadores (100 – 300 μm).

Los demás materiales (CRSI003, FEMA004, ILME007, y OXMN009) no presentaron una reducción del tamaño de partícula importante, encontrando en todos los casos un porcentaje de

partículas menor al 2.1% con tamaño inferior a 105 μm . Estos resultados son congruentes con la velocidad de atrición reportada anteriormente, teniendo en cuenta que se presentó una mayor velocidad de atrición en aquellos materiales que presentaron una mayor reducción del tamaño de partícula (FEMA011 y OXMN010).

Respecto al efecto del gas reductor en la distribución del tamaño de partícula de los residuos del material OXMN010, se observan resultados similares al utilizar H_2 o CH_4 , a pesar de haber sido evaluados durante tiempos de operación diferentes con cada gas como se observa en la tabla 11. Por lo anterior se puede concluir de manera preliminar que este material presenta al inicio de la operación una disminución considerable del tamaño de partícula, la cual tiende a estabilizarse con el tiempo.

La anterior afirmación debe validarse al someter el material a tiempos de operación mayores y evaluar nuevamente la distribución del tamaño de partícula de los residuos. En términos prácticos, si se comprueba dicha afirmación, el OXMN010 sería un transportador con una alta velocidad de generación de finos al inicio del proceso, seguido de un periodo de baja velocidad de generación de finos, lo que implicaría una menor generación de residuos que la prevista de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente proyecto. Estos resultados serían de utilidad para tener en cuenta en el momento de definir las velocidades de fluidización de operación para evitar llegar a velocidades de arrastre. Adicionalmente, serían de importancia al contemplar realizar calcinación a los transportadores naturales base manganeso, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas como lo han reportado otros autores (Jing et al., 2014) (Mei et al., 2015)

Por otro lado, para los residuos del transportador FEMA011, se encontró una mayor reducción del tamaño de partícula al utilizar H_2 como gas reductor; lo cual se puede asociar al tiempo de operación del material en el LFD, el cual fue mayor al utilizar H_2 respecto al ensayo con CH_4 .

4.3.2 Resistencia mecánica

En la tabla 13 se presenta el promedio de las mediciones y la desviación estándar de las 20 mediciones realizadas a los residuos de los materiales evaluados con gas H_2 . En todos los casos se observa una desviación estándar pequeña, lo que muestra una baja dispersión de los datos obtenidos. Igualmente se observa que los materiales OXMN009 y FEMA011 son los que presentan una menor resistencia a la rotura, siendo en todos los caso mayor a 2N, valor límite de acuerdo a la literatura (Adánez, de Diego, García-Labiano, Gayán, & Abad, 2012) para utilizar un transportador de oxígeno en un sistema CLC sin necesidad de someterlo a un proceso de calcinación para mejorar sus propiedades mecánicas. Adicionalmente, al comparar la resistencia a la rotura de la fase oxidada y reducida no se observan diferencias importantes para ninguno de los residuos.

No se reportan resultados para el material OXMN010, ya que no fue posible realizar el análisis. Durante la prueba se observó que cada grano estaba compuesto por varias partículas muy pequeñas, que al contacto con la punta de la masa del equipo se separaban. Lo anterior no indica que la fuerza ejercida por el equipo correspondía a la fuerza necesaria para romper cada partícula, sino a la fuerza para deshacer el grano (no fue posible determinar la fuerza para romper cada partícula por su tamaño tan fino); el anterior comportamiento se asocia a una posible aglomeración, sin embargo no se evidenció durante la operación caída de presión en el lecho que indicara dicho fenómeno. Tampoco se presentan resultados de los residuos del material FEMA011 utilizando CH_4 , teniendo en cuenta que los análisis se llevaron a cabo en el instituto de Carboquímica (España) y para la fecha de envío de las muestras aún no se había realizado la corrida en el reactor de LFd con dicho material.

Tabla 13. Resistencia a la rotura de los residuos

RESISTENCIA A LA ROTURA (N)										
Residuo	CRSI 003	CRSI 003	FEMA 004	FEMA 004	FEMA 011	FEMA 011	ILME 007	ILME 007	OXMN 009	OXMN 009
Estado	RED	OXI	RED	OXI	RED	OXI	RED	OXI	RED	OXI
Prom	7,84	8,63	10,42	9,94	4,35	4,76	8,16	7,59	5,92	4,59
Desv.	2,05	2,47	2,74	3,34	1,10	1,83	1,54	1,23	1,16	1,94

En la tabla 14 se compara la resistencia a la rotura de los materiales originales (antes de ser sometidos al proceso) con el promedio de los valores obtenidos para cada residuo en fase oxidada y reducida como resultados del ensayo con H₂. Se observa un aumento de la resistencia en los residuos de los materiales FEMA004, ILME007 y CRSI003 respecto al material original, lo que se puede asociar al efecto de la temperatura de operación (950°C – 1000°C) en el reactor de lecho fluidizado, la cual es cercana a la temperatura de calcinación (1100°C) propuesta por la literatura (Adánéz et al., 2012) para mejorar esta propiedad de los TSO. Aunque todos los materiales fueron sometidos a la misma temperatura de operación, no se observó el mismo comportamiento para todos los residuos ya que la resistencia a la rotura del material OXMN009 permaneció más o menos constante mientras que el material FEMA011 fue el único que presentó una disminución de dicha propiedad.

Tabla 14. Comparación de la resistencia a la rotura (originales-residuos)

TSO	RESISTENCIA A LA ROTURA (N)		
	ORIGINAL	RESIDUO OXIDADO	RESIDUO REDUCIDO
CRSI003	7,25	8,63	7,84
FEMA 004	4,96	9,94	10,42
FEMA 011	5,87	4,76	4,35
ILME 007	5,9	7,59	8,16
OXMN 009	5,64	4,59	5,92

4.3.3 Análisis con difracción de rayos X (XRD)

En la tabla 15 se presentan los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X para los residuos y los materiales frescos. Las fases cristalinas reportadas no son excluyentes, por tanto es probable la existencia de otras que no fueron identificadas por el equipo, ya que al analizar este tipo de muestras donde existen diferentes compuestos, es posible que se solapen los picos en el difractograma, impidiendo la identificación de algún constituyente.

Por otro lado, en la tabla 16 se resumen las reacciones esperadas de acuerdo a la literatura para los diferentes TSO y en el anexo E se presentan los resultados al utilizar el software HSC Chemistry 6.1, para conocer las especies en el equilibrio de las reacciones que tuvieron lugar

en el reactor de LFd para los transportadores FEMA011, ILME007 y OXMN009. La estimación del equilibrio no se realizó para los transportadores CRSI003, FEMA004 y OXMN010 ya que algunas de las fases involucradas en las reacciones no se encuentran en la base de datos del programa.

En su forma original el material CRSI003 está compuesto principalmente por FeCr_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), mientras en la fase oxidada se identificó Fe_2O_3 además de FeCr_2O_4 ; las otras fases encontradas (SiO_2 y TiO_2) no se consideran de importancia en las reacciones de óxido de reducción de este material teniendo en cuenta su bajo porcentaje en la composición elemental. No se cuenta con reacciones de óxido reducción de este material de acuerdo a la literatura; sin embargo, las fases cristalinas identificadas en el residuo oxidado indican que la fase activa corresponde al óxido de hierro, con posibles reacciones de óxido reducción 9 y 10 o 12 y 13. Con el fin de establecer exactamente las reacciones, es necesario conocer los resultados de XRD de la fase reducida, muestra que no pudo ser analizada en esta investigación.

Por otro lado, no se encontró presencia de óxidos de cromo en estado oxidado, ya que el Cr(III) no es oxidado a Cr(VI) a temperaturas menores de 1200°C , sin embargo esta reacción se puede ver favorecida a temperaturas entre 600 y 900°C por la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos como Na, K, Ca y Mg (Mao, Geng, Liu, Cui, & Zhang, 2016).

Tabla 15. XRD de residuos de transportadores sólidos de oxígeno

TSO	ESTADO	FASES CRISTALINAS																
		Hematita Fe ₂ O ₃	Magnetita Fe ₃ O ₄	Ilmenita FeTiO ₃	Rutilo TiO ₂	Cuarzo SiO ₂	Rodonita MnSiO ₃	Tridimita SiO ₂	Wustita FeO	Tefroita Mn ₂ SiO ₄	Cromita FeCr ₂ O ₄	Lime CaO	Haumanita Mn ₃ O ₄	Fayalita Fe ₂ SiO ₄	Pseudobrookita Fe ₂ TiO ₅	Mn ₂ O ₃	MnFe ₂ O ₄	MnO
CRSI003 H ₂	Original	94,15																
	reducida**																	
	oxidada	x			x	x					x							
FEMA004 H ₂	Original	11,64	2,86	67,5							7,12							
	Reducida	x	x	x														
	Oxidada	x																
FEMA011 CH ₄	Original		94,13												2,26			
	Reducida	87,66	12,34															
	Oxidada	87,39	12,61															
FEMA011 H ₂	Reducida	42,73	57,27															
	Oxidada	64,89	35,11															
ILME007 H ₂	Original	2,55		90,47							5,45							
	Reducida			x	x													
	Oxidada	x			x	x									x			
OXMN009 H ₂	Original					2,01							95,4					
	reducida**																	
	Oxidada												x			x		
OXMN010 CH ₄	Original						85,44		6,11									
	Reducida					40,57	32,51	6,32	1,37	19,22								
	Oxidada					31,67	61,93	6,39										
OXMN010 H ₂	Reducida					x				x						x		x
	Oxidada					x							x			x	x	
**	La	muestra	no	se	pudo	prensar	para	realizar	el	análisis	por	sus	características	físicas				

Tabla 16. Reacciones de óxido-reducción

Óxido metálico	Reacciones reducción/oxidación	Fuente
FeTiO₃	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ (7)}$ $4\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 2\text{TiO}_2 \text{ (8)}$	(Mejía Paredes & Jaramillo Romero, 2015)
Fe₂O₃	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \text{ (9)}$ $4\text{FeO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (10)}$	(Mejía Paredes & Jaramillo Romero, 2015)
Fe₃O₄	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CH}_4 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (11)}$ $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (12)}$ $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (13)}$	(Arango & Vasquez, 2016)
Mn₃O₄	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O} \text{ (14)}$ $12\text{MnO} + 2\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 \text{ (15)}$	(Gonzales Casamachin & Parra Gutierrez, 2015)
MnSiO₃	$\frac{2}{3} \text{Mn}_7\text{SiO}_{12} + 4\text{SiO}_2 \longrightarrow \frac{14}{3} \text{MnSiO}_3 + \text{O}_2 \text{ (16)}$ $\frac{10}{3} \text{MnSiO}_3 + \frac{2}{3} \text{Mn}_7\text{SiO}_{12} \longrightarrow 4\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 \text{ (17)}$	(Rydén et al., 2014)

En el caso de la FEMA004 se conoce que la muestra original está compuesta principalmente por ilmenita (FeTiO₃) y hematita (Fe₂O₃) con porcentajes menores de cromita (FeCr₂O₄) y magnetita (Fe₃O₄). De acuerdo a la literatura se esperaba que las posibles reacciones de este material estuvieran descritas por las ecuaciones 7, 8, 9, 10,12 y13. Efectivamente, en la fase reducida se encontraron las fases cristalinas (FeTiO₃, Fe₂O₃ y Fe₃O₄), correspondientes a las reacciones de reducción 7 y 12. Sin embargo en la fase oxidada solo se identificó Fe₂O₃, correspondiente a la reacción de oxidación 10 o 13, pero no se evidencia la oxidación de ilmenita (FeTiO₃) a pseudobrookita (Fe₂TiO₅) de acuerdo a la reacción 8. Por limitaciones del software no se pudieron identificar todos los picos presentes en el difractograma por lo cual es posible que no se haya identificado la pseudobrookita, sin embargo analizando el difractograma de este compuesto puro se observa que se aproxima a los picos no identificados en el difractograma de los residuos de FEMA004 oxidado.

Para los residuos de FEMA011 evaluados con gas H₂ y CH₄ se esperaba teóricamente las reacciones de óxido reducción 11, 12 y 13 y de acuerdo al análisis XRD, hematita y magnetita fueron las dos únicas fases cristalinas identificadas en los residuos evaluados con los dos gases reductores, fases cristalinas presentes en las reacciones mencionadas. Para los residuos del material FEMA011 evaluado con H₂, se presentan composiciones variables de la hematita y la magnetita en su estado reducido y oxidado, mayor porcentaje de Fe₃O₄ en la muestra reducida y mayor porcentaje de Fe₂O₃ en la muestra oxidada, lo que evidencia las reacciones redox que

tuvieron lugar. A diferencia del caso anterior, en los residuos del ensayo con metano se observa en el estado oxidado y reducido composiciones casi constantes de las dos fases cristalinas (hematita y magnetita), siendo el mayor porcentaje de hematita (Fe_2O_3) lo que indica que posiblemente las dos muestras de los residuos del transportador se encontraban en estado oxidado asociado a un error en la experimentación o que el porcentaje de conversión fue muy bajo impidiendo observar diferencias al cuantificar las fases cristalinas.

El material ILME007 está constituido por ilmenita (FeTiO_3) y hematita (Fe_2O_3) principalmente en su estado original, mientras en su forma reducida se encontró ilmenita (FeTiO_3) y rutilo (TiO_2) y en su forma oxidada se encontró hematita, ilmenita, rutilo y pseudobrookita (Fe_2TiO_5). Las fases identificadas en el estado oxidado indican que las reacciones llevadas a cabo fueron las reacciones 7 y 8, sin embargo no se encontró wustita (FeO) o magnetita (Fe_3O_4) de acuerdo a las reacciones 9 o 12 en la fase reducida, cuyo difractograma no pudo ser identificado en su totalidad. Analizando los resultados del equilibrio químico del material ILME007 en estado reducido (Anexo E), se infiere que las fases no identificadas en el difractograma pueden corresponder a Fe_3O_4 , $\text{TiO}_2(\text{A})$, Fe_2TiO_5 y FeO .

El material OXMN009 está constituido por Mn_3O_4 en más del 90%, por lo cual se espera encontrar las fases cristalinas presentes en las reacciones 14 y 15, sin embargo se identifica Mn_3O_4 y Mn_2O_3 en los residuos en estado oxidado, este último compuesto de acuerdo a la literatura no es estable a temperaturas mayores a 900°C (Stobbe et al., 1999). A pesar de lo anterior, de acuerdo a los cálculos del equilibrio químico arrojados por el software HSC Chemistry 6.1, es posible encontrar Mn_2O_3 a las condiciones de operación utilizadas, siendo el Mn_3O_4 una fase intermedia en las reacciones de óxido reducción entre Mn_2O_3 y MnO , luego la presencia de Mn_2O_3 sugiere que parte de la oxidación de MnO se llevó hasta la fase Mn_2O_3 . Con el fin de poder establecer con certeza las reacciones se requiere conocer las fases cristalinas presentes en el residuo reducido, el cual no fue posible analizar por XRD debido a sus características mecánicas que impidieron prensar la muestra para realizar su lectura.

Finalmente, el material OXMN010 fresco está compuesto principalmente por rodonita (MnSiO_3) y un pequeño porcentaje de wustita (FeO). Este óxido de silicio y manganeso (MnSiO_3) ha sido

estudiado en la tecnología CLC como un TSO con desacoplamiento de oxígeno (CLOU) y se espera de acuerdo a la literatura las reacciones 16 y 17.

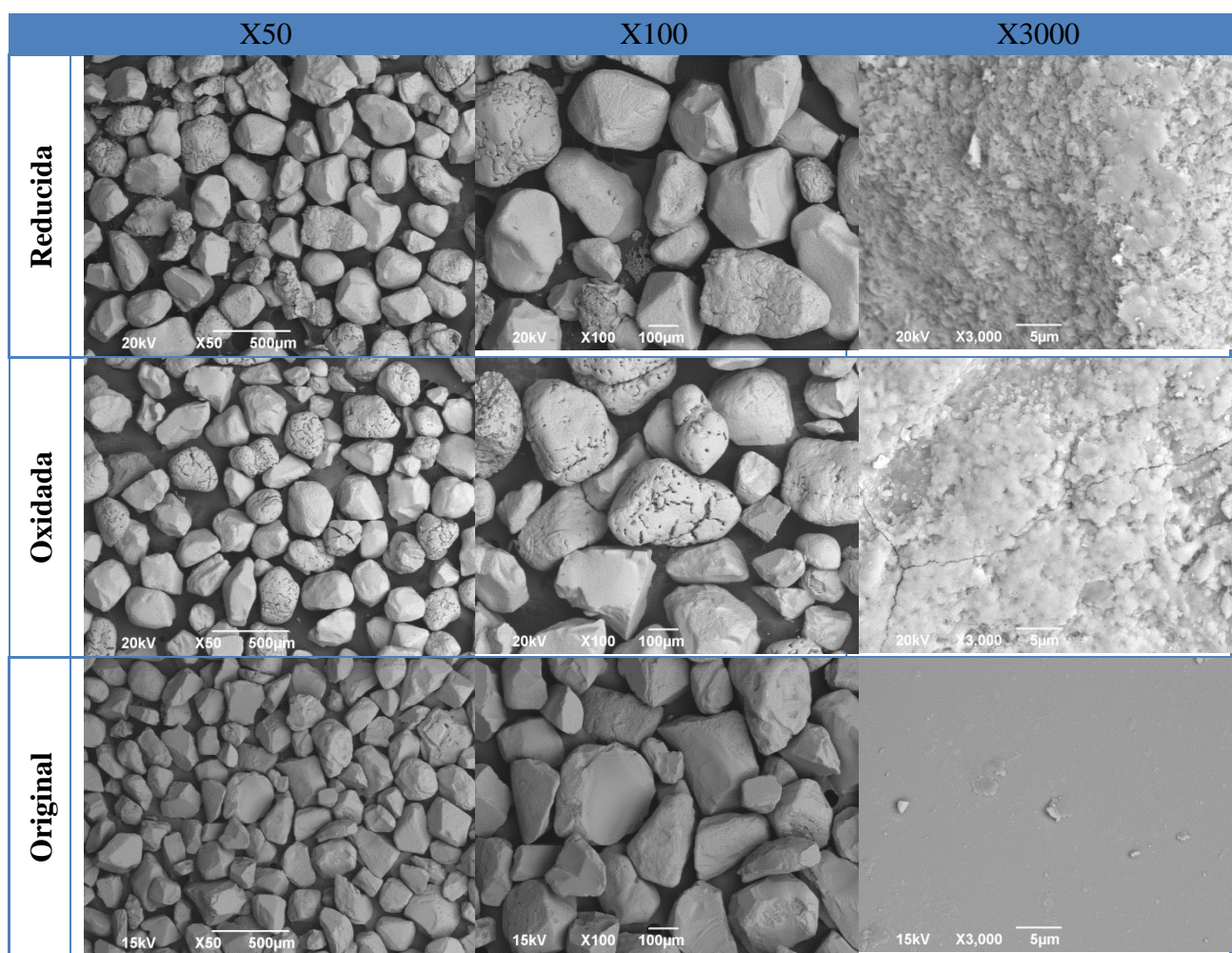
En los residuos del material OXMN010 evaluado con gas metano, en su estado reducido se encontraron además de rodonita (MnSiO_3), las fases cristalinas cuarzo y tridimita (SiO_2) los cuales son óxidos de silicio con sistemas cristalinos diferentes, como también tefroita (Mn_2SiO_4) y un pequeño porcentaje de wustita (FeO). Mientras que en el estado oxidado se encontró un aumento del porcentaje de rodonita, respecto al residuo reducido, y presencia de los óxidos de silicio. Esta variación de la cantidad de rodonita (MnSiO_3) presente en la fase reducida y oxidada evidencia que se llevaron a cabo las reacciones de óxido-reducción del transportador, aportando finalmente el oxígeno requerido para la combustión del metano. Sin embargo no se encontró presencia de braunita ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$), la fase cristalina oxidada de la rodonita y la tefroita. Al analizar los difractogramas de la braunita y la tefroita, se encuentra que los principales picos de la braunita presentan posiciones muy cercanas a picos presentes en la tefroita, por lo cual se pudo presentar un solapamiento de los difractogramas.

Por otro lado, los residuos del material OXMN010 evaluado con H_2 se analizaron solo cualitativamente mediante la técnica XRD, encontrando presencia de cuarzo (SiO_2), tefroita (Mn_2SiO_4), Mn_2O_3 y MnO en el estado reducido y en el estado oxidado cuarzo, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y el óxido tipo espinela MnFe_2O_4 . La presencia de tefroita (Mn_2SiO_4), en el estado reducido de los residuos de este material sugiere que se llevó a cabo la reacción de desacoplamiento de oxígeno 17 y al igual que ocurrió en los resultados obtenidos con metano no se identificó braunita ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$). Por otro lado, la presencia de MnO en el estado reducido indica que adicional a la reacción 17 se llevaron a cabo las reacciones 14 y 15 entre Mn_3O_4 y MnO . Por otro lado, ya que al analizar el difractograma se observa que los picos que corresponden al MnFe_2O_4 son de baja intensidad, es necesario estudiar detalladamente la posible presencia de MnFe_2O_3 , compuesto de MnO y Fe_2O_3 sintetizado por diferentes métodos y con múltiples aplicaciones; sin embargo es un compuesto que no hace parte de las reacciones de óxido-reducción esperadas y reportadas en la literatura, por lo cual se hace necesario profundizar sobre la reacción que lo produjo y las condiciones necesarias para su obtención, con el fin de determinar si es posible su presencia o si se trata de un solapamiento de picos con otro compuesto.

4.3.4 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Respecto a los resultados del análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM), en los residuos de los materiales CRSI003 (tabla 17) y FEMA004 (tabla 18) se observan cambios importantes en la superficie de las partículas, las cuales son más lisas en la muestra original que en los residuos oxidado y reducido.

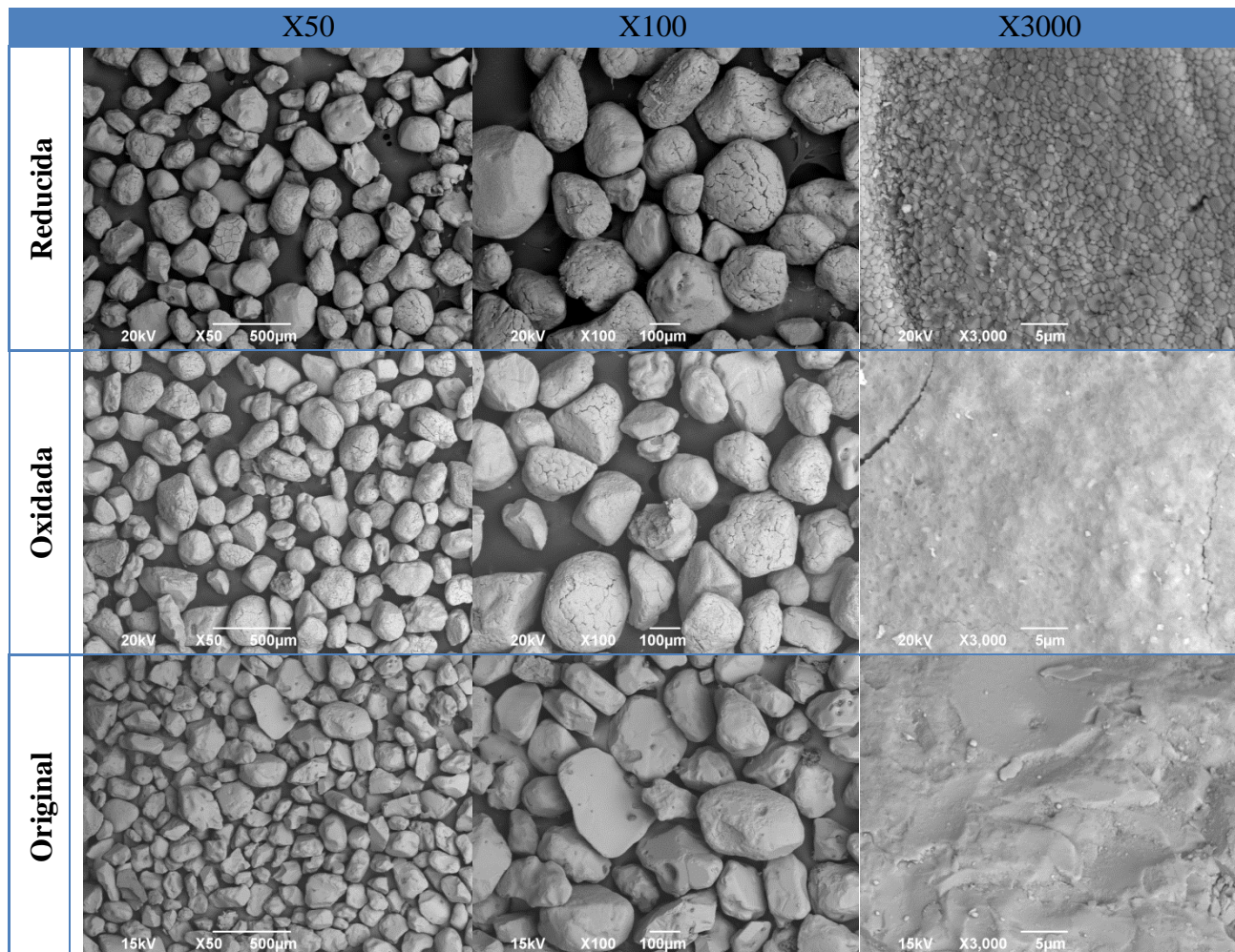
Tabla 17. Resultados SEM de residuos de CRSI003 evaluados con H₂



Además en estos se observa que las partículas presentan surcos y porosidad que no se presenta en el material original; sin embargo no se encuentra una disminución importante del tamaño de las partículas, lo cual confirma los resultados obtenidos en la sección 4.3.1, donde no se encontró

una presencia importante de partículas con un tamaño inferior a $105\mu\text{m}$ para los residuos de CRSI003 y FEMA004, correspondiente al límite inferior del tamaño del material fresco (original).

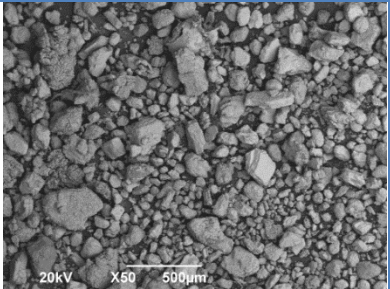
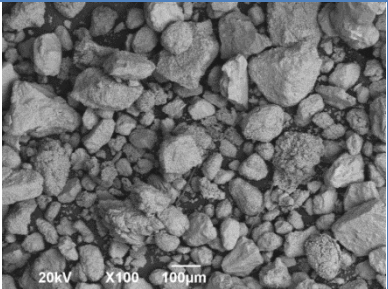
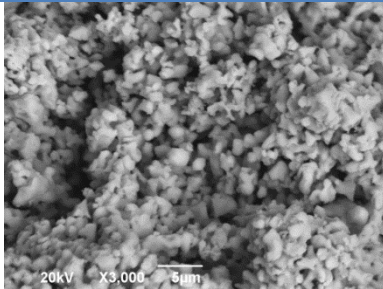
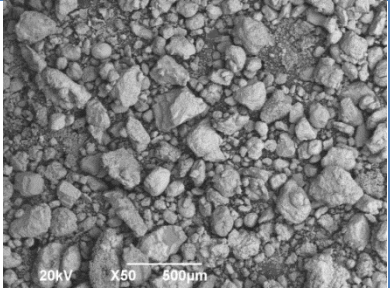
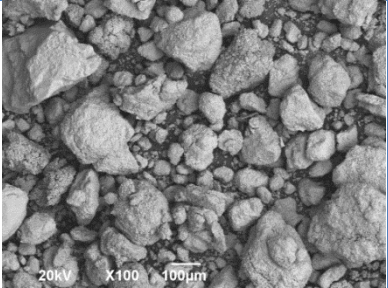
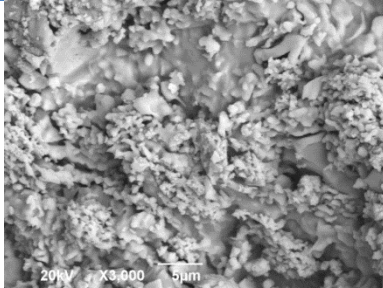
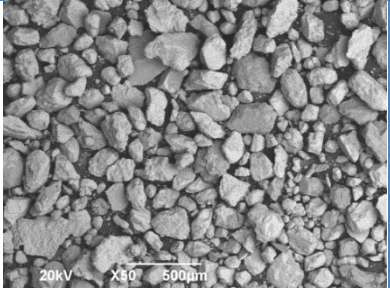
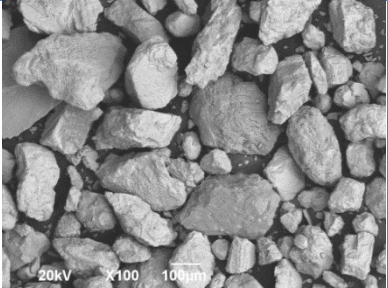
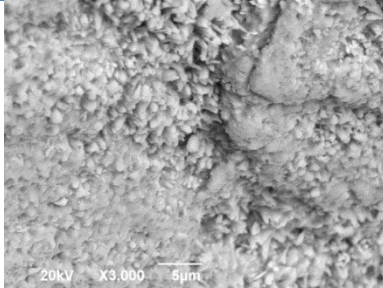
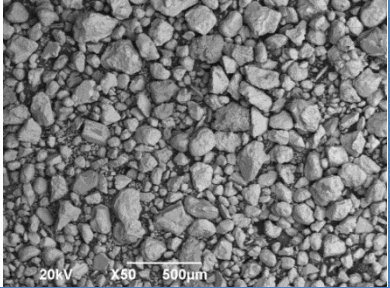
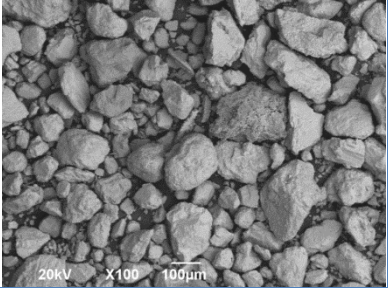
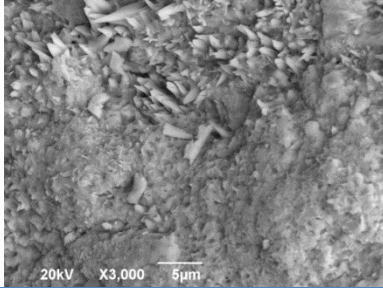
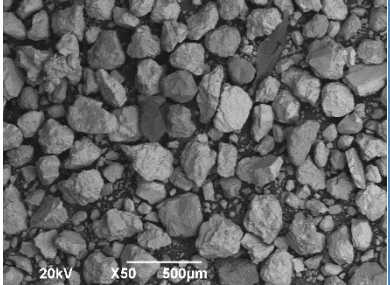
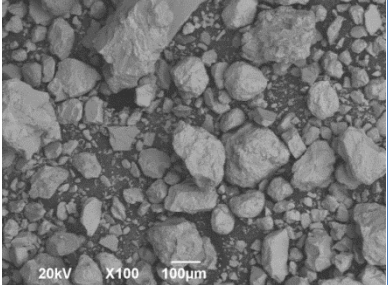
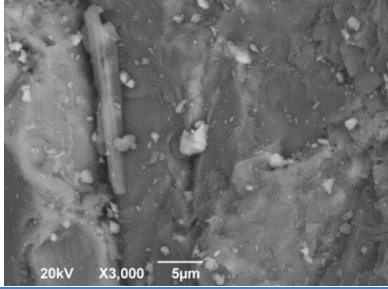
Tabla 18. Resultados SEM de residuos de FEMA004 evaluados con H_2



En los residuos de FEMA011 (tabla 19) se encontraron partículas de tamaño heterogéneo, superficie irregular y más porosa en los residuos (oxidados y reducidos) respecto al material original, tanto para el ensayo con H_2 como con CH_4 . Sin embargo, en las imágenes se hace evidente la presencia de un mayor porcentaje de partículas finas en los residuos que corresponden al ensayo con H_2 ; lo anterior se relaciona con los resultados obtenidos en la distribución de

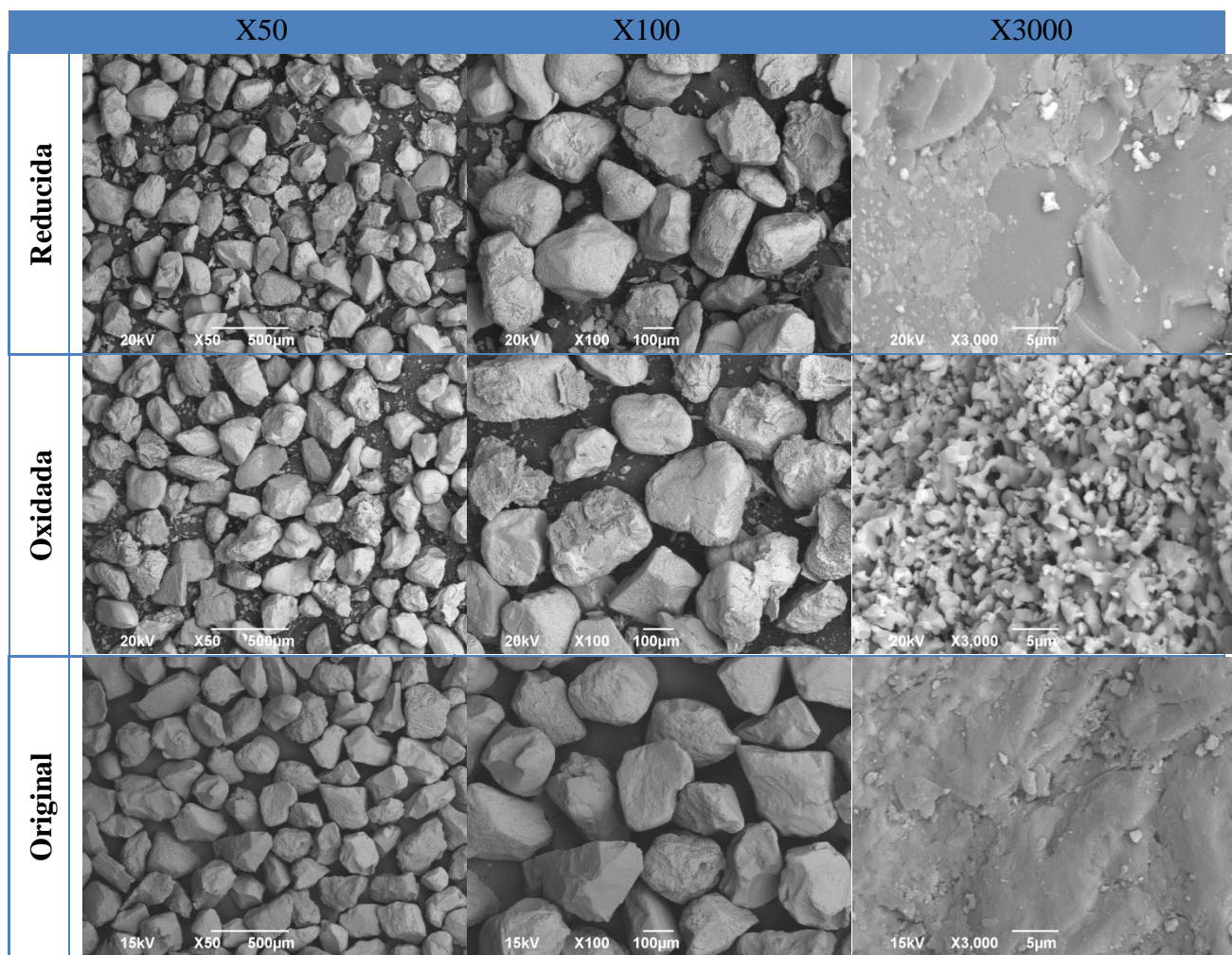
tamaño de partículas, donde se encontró una mayor reducción del tamaño de partículas de este residuo en comparación con los datos obtenidos correspondientes al ensayo con CH₄.

Tabla 19. Resultados SEM de residuos de FEMA011 evaluados con H₂ y CH₄

	X50	X100	X3000
Reducida-H ₂			
Oxidada-H ₂			
Reducida-CH ₄			
Oxidada-CH ₄			
Original			

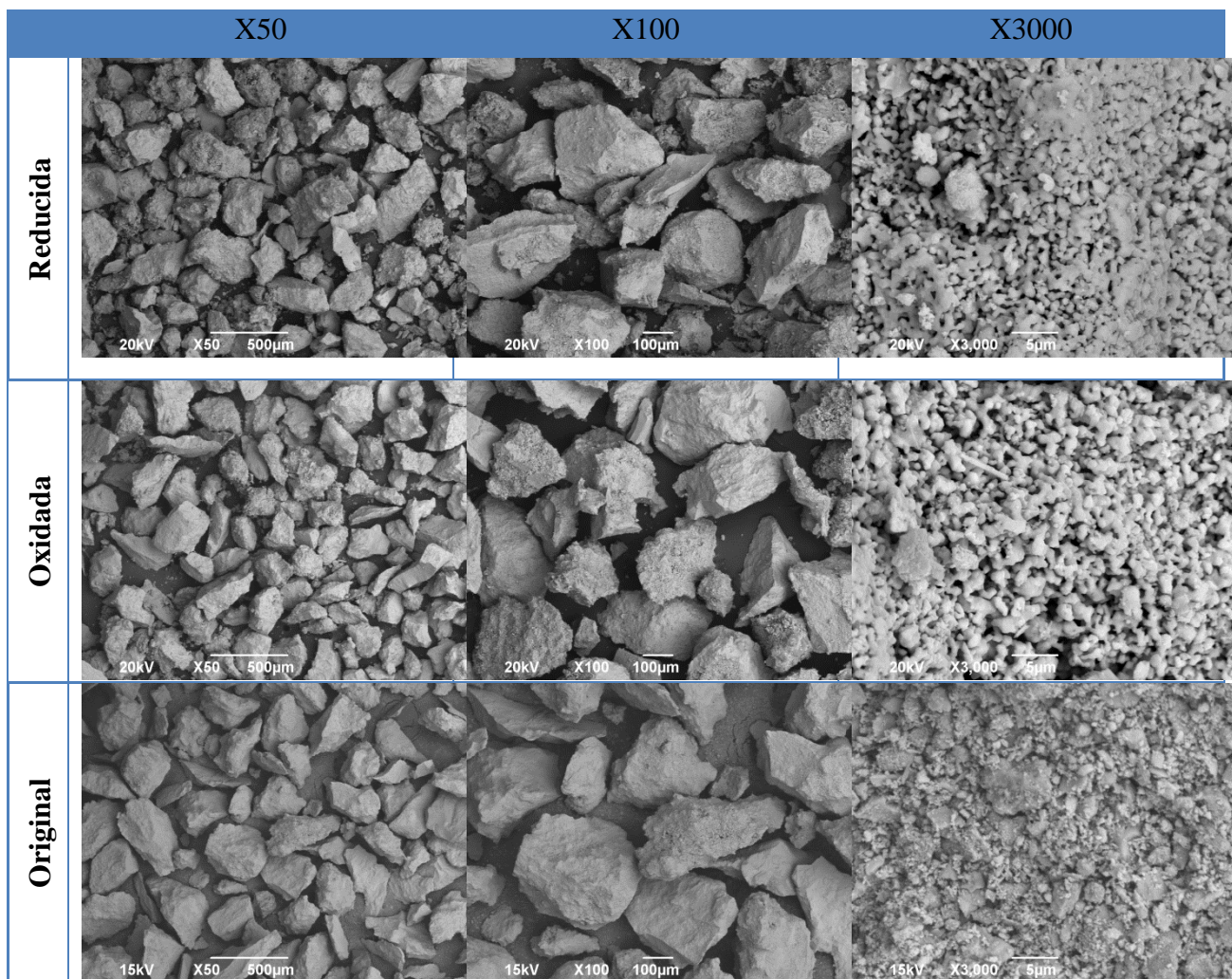
La superficie de los residuos del material ILME007 (tabla 20) se observa más irregular que en la muestra original en la magnificación X50 y X100, así como un tamaño de partícula heterogéneo en los residuos mientras en la muestra original se presenta un tamaño de partícula más uniforme; sin embargo, al igual que en los residuos de CRSI003 y FEMA004, la proporción de partículas finas observadas en la imagen es muy pequeña, confirmando los resultados obtenidos al realizar la distribución de tamaño de partículas. Adicionalmente en la magnificación X3000 se observa que las partículas del residuo oxidado son muy porosas en comparación con el residuo reducido cuya superficie es más lisa; esto puede estar asociado a la zona donde se realizó el acercamiento para cada uno de los residuos, ya que como se observa en las imágenes la morfología no es homogénea.

Tabla 20. Resultados SEM de residuos de ILME007 evaluados con H₂



En los residuos de OXMN009 (tabla 21) no se aprecian diferencias tan importantes entre los residuos y el material original como en los demás materiales estudiados, en los residuos se encuentran partículas de tamaño uniforme pero con superficie ligeramente más irregular y porosa respecto a la muestra de OXMN009 original. De acuerdo a los estudios realizados por (Qin, Cheng, Guo, Fan, & Fan, 2017), en este tipo de materiales ricos en óxidos de manganeso se presenta delaminación (separación de capas) durante la oxidación del material, la cual se hace evidente en el análisis SEM; lo que puede debilitar las propiedades mecánicas del material y dificultar su aplicación en la tecnología CLC. A pesar de lo anterior, en el presente estudio no se evidencia que se hayan afectado las propiedades mecánicas del material al ser expuesto a un tiempo de operación corto menor a 5 horas.

Tabla 21. Resultados SEM de residuos de OXMN009 evaluados con H₂



En los residuos del material OXMN010 (tabla 22) se observan partículas porosas en todos los casos, especialmente en la magnificación X3000, para los residuos evaluados con H_2 y CH_4 ; sin encontrar diferencias importantes entre la morfología de los residuos evaluados con los dos gases reductores. En la magnificación X50 y X100 se encuentra que las partículas son considerablemente de menor tamaño en los residuos respecto al material original y respecto a los residuos de los demás materiales, lo que refuerza el resultado obtenido en la sección 4.3.1 del presente estudio, donde se encontró que este material fue el que presentó una mayor reducción del tamaño de partículas. Adicionalmente, en los residuos producto del ensayo con H_2 , se aprecia que las partículas son poco definidas dando la impresión de ser una unión de varias partículas, lo que se asocia a una posible aglomeración del material durante la operación.

Los principales cambios observados en la mayoría de los residuos de los TSO evaluados, como disminución del tamaño de partícula generando un tamaño heterogéneo de las mismas; así como la transformación de la superficie lisa de las partículas a una superficie rugosa, porosa y con surcos, se asocia al efecto de la fricción y el desgaste del material, así como a una posible aglomeración en el caso particular del OXMN010- H_2 , al ser sometidos a la operación en el reactor de LFd del sistema CLC.

Respecto a los resultados del análisis espectroscopia de energía dispersiva (EDS), en la tabla 23 se resumen los resultados obtenidos, se presenta el valor mínimo, máximo y valor promedio para todos los residuos. De los metales peligrosos considerados objeto de estudio de acuerdo al análisis FRX de los materiales originales (tabla 10), solo se identifica el Cr en los residuos de CRSI003 y FEMA004.

En cuanto a la composición, como se observa en la tabla 23, en los residuos de cromita (CRSI003) se presentan porcentajes mayoritarios de Fe seguido de Cr y en menor proporción Mg, Al, Ti, Si y V (sin mencionar al oxígeno). Por otro lado, el Fe es el principal elemento identificado en los materiales de base hierro (FEMA004, FEMA011) junto a elementos en proporciones menores como Ti, Si y V en los residuos de FEMA004 y Mg, Al, Si, Ca y K en los residuos de FEMA011.

Tabla 22. Resultados SEM de residuos de OXMN010 evaluados con H₂ y CH₄

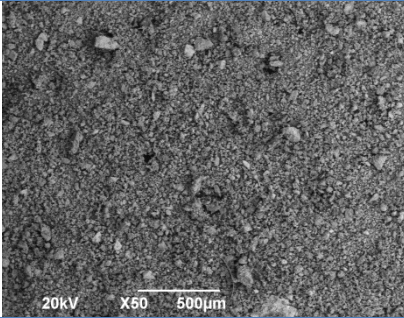
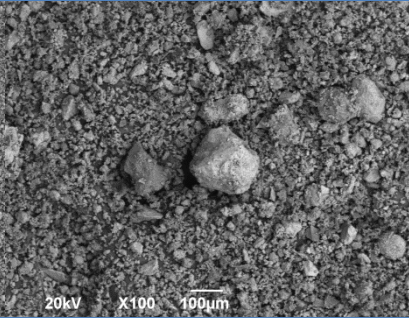
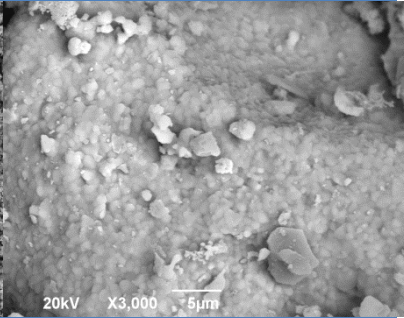
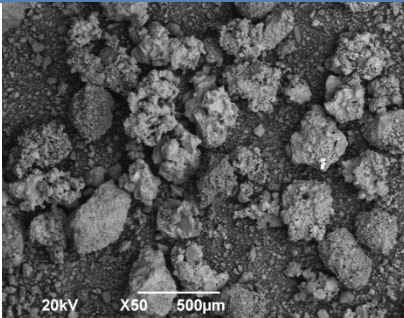
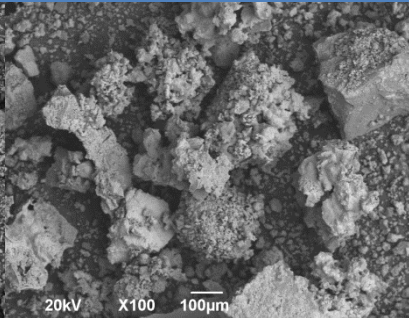
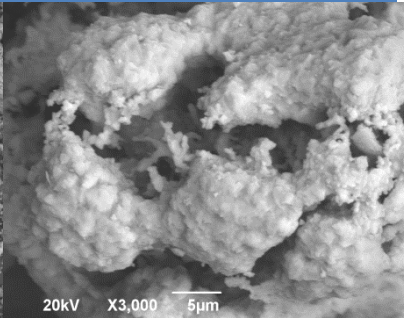
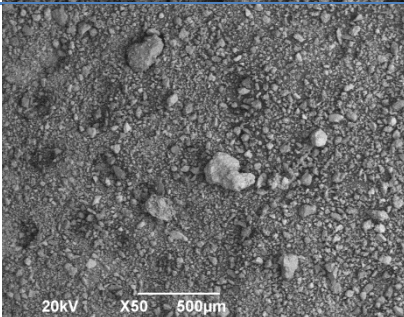
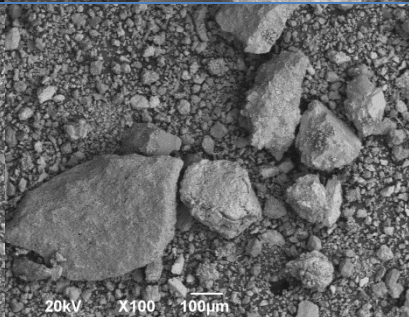
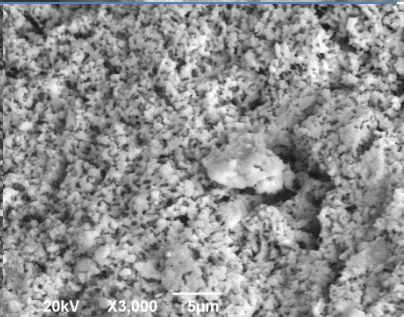
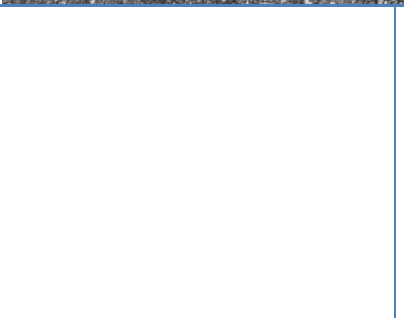
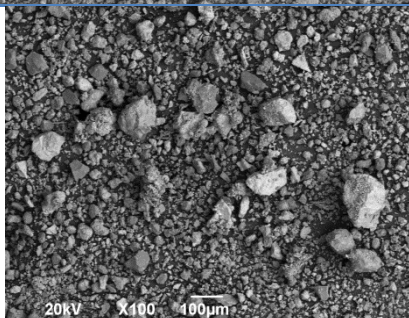
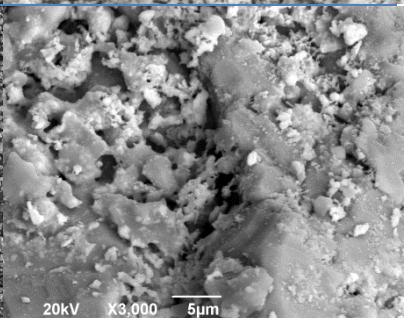
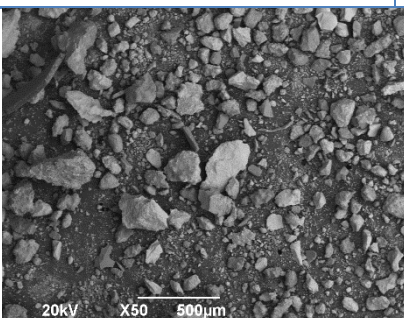
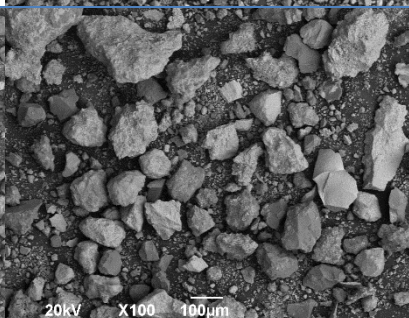
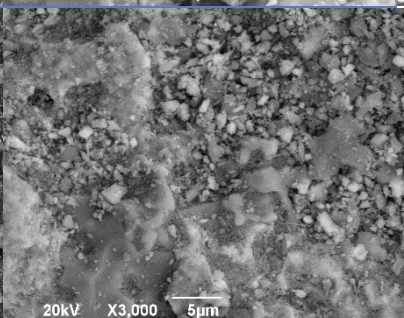
	X50	X100	X3000
Reducida-H ₂			
Oxidada-H ₂			
Reducida-CH ₄			
Oxidada-CH ₄			
Original			

Tabla 23. Resultados análisis EDS en los residuos

TSO	GAS		O	Mg	Al	Ti	Cr	Fe	Si	V	Mn	Ca	K	F	Br
CRSI003 RED	H ₂	Prom	20,81	1,50	2,26	1,00	6,72	71,47							
		min	9,57	1,50	2,03	1,00	2,87	48,95							
		Máx.	35,82	1,50	2,48	1,00	15,23	81,97							
CRSI003 OXI	H ₂	Prom	24,15	1,51	1,51	1,09	8,79	69,04	3,29	0,63					
		min	13,37	1,41	1,19	1,09	3,35	58,02	3,29	0,63					
		Máx.	33,95	1,61	2,01	1,09	24,13	83,54	3,29	0,63					
FEMA004 RED	H ₂	Prom	29,40	5,78		7,40	2,80	72,83	1,63	0,69					
		min	3,95	5,78		1,24	1,22	50,92	1,63	0,69					
		Máx.	55,70	5,78		17,35	4,12	90,70	1,63	0,69					
FEMA004 OXI	H ₂	Prom	22,07	1,97		5,58	4,24	71,04							
		min	13,34	1,97		0,93	3,52	49,74							
		Máx.	36,08	1,97		21,70	5,40	84,44							
FEMA011 RED	H ₂	Prom	17,42					82,49				0,62			
		min	0,60					67,21				0,62			
		Máx.	32,79					98,78				0,62			
FEMA011 OXI	H ₂	Prom	25,19					74,81							
		min	13,16					65,64							
		Máx.	34,36					86,84							
FEMA011 RED	CH ₄	Prom	32,99	4,26	6,17			50,14	12,35			11,13	0,95		
		min	23,70	1,09	0,70			13,66	0,51			7,35	0,95		
		Máx.	45,01	7,43	11,68			76,30	24,89			14,90	0,95		
FEMA011 OXI	CH ₄	Prom	18,83		3,00			78,82	2,95			26,41			
		min	3,57		3,00			43,86	0,95			26,41			
		Máx.	34,40		3,00			100,00	4,94			26,41			

Tabla 23. Resultados análisis EDS en los residuos (Continuación)

TSO	GAS		O	Mg	Al	Ti	Cr	Fe	Si	V	Mn	Ca	K	F	Br
ILME007 RED	H ₂	Prom	25,12			18,03		68,83			5,17				
		Min	3,95			3,09		48,95			1,84				
		Max	55,70			37,28		83,54			10,29				
ILME007 OXI	H ₂	Prom	27,44			22,90		70,56			5,77	0,44			
		Min	3,95			4,47		48,95			1,84	0,44			
		Máx.	55,70			45,14		83,54			10,29	0,44			
OXMN009 RED	H ₂	Prom	30,89		2,79			5,79	27,43		54,04				
		Min	3,95		1,10			3,77	1,44		3,59				
		Máx.	55,70		4,47			7,81	40,70		85,87				
OXMN009 OXI	H ₂	Prom	31,10		0,74			19,18	14,50		48,97	0,61	0,80		
		Min	3,95		0,51			2,40	0,60		1,16	0,61	0,39		
		Máx.	55,70		0,97			61,10	40,02		90,69	0,61	1,21		
OXMN010 RED	H ₂	Prom	32,28		5,32			5,30	14,72		42,02	3,09			
		Min	42,71		10,55			12,70	20,74		63,50	10,96			
		Máx.	19,43		1,65			1,81	1,29		23,54	0,47			
OXMN010 OXI	H ₂	Prom	30,40		1,74	0,66		3,68	15,50		49,01	1,25	0,55	5,08	
		Min	19,58		0,70	0,66		2,34	2,03		27,15	0,99	0,55	5,08	
		Máx.	41,66		3,81	0,66		6,98	31,20		71,19	1,49	0,55	5,08	
OXMN010 RED	CH ₄	Prom	38,85		6,56			5,29	14,92		37,14	1,46	1,44	7,07	
		Min	23,92		2,88			1,78	0,99		20,39	1,10	0,66	5,16	
		Máx.	47,76		8,61			9,94	20,99		67,17	1,78	2,22	8,97	
OXMN010 OXI	CH ₄	Prom	45,01		2,87			12,84	21,81		20,30	1,43	0,46	6,07	1,97
		Min	33,73		0,76			2,49	2,77		3,63	0,51	0,40	5,08	1,97
		Máx.	53,47		9,98			40,59	49,08		50,66	2,53	0,52	8,97	1,97

En los residuos de ILME007 el Fe también es el principal constituyente seguido de Ti y en proporciones menores Mn y Ca. En los residuos de base manganeso (OXMN009, OXMN010) se encontró el Mn en mayor proporción seguido de Si y en proporciones menores Al, Ca y K para los residuos de OXMN009 y Al, Ti, Ca, K, F y Br en los residuos de OXMN010.

La diferencia entre el valor mínimo y el valor máximo detectado de los diferentes elementos que componen los residuos es bastante grande en la mayoría de los casos, lo que hace pensar que no existe una distribución uniforme de los elementos constituyentes de los materiales. Por lo anterior, este análisis se utilizó como base para identificar semicuantitativamente posibles elementos presentes en los residuos, sin embargo es un análisis puntual realizado solo en 7 puntos de toda la superficie, lo que asegura que los elementos identificados están presentes pero no descarta que otros elementos hagan parte de la composición del material en estudio. Por lo tanto, se realizó posteriormente un análisis adicional mediante la técnica de fluorescencia de rayos X que permitiera conocer la composición elemental de los residuos.

4.3.5 Análisis con fluorescencia de rayos X

En la tabla 24 se presentan los resultados obtenidos, excepto para los residuos de OXMN010 del ensayo con H₂, los cuales no pudieron realizarse por insuficiencia de muestra. Los residuos del material CRSI003 están compuestos principalmente por Fe y Cr, con porcentajes muy similares ($\approx 28\%$) y pequeñas cantidades de Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, P y Mn. En los residuos FEMA004 su principal componente es el Fe ($\approx 42\%$) seguido de Ti ($\approx 14\%$) y Cr ($\approx 6\%$), como también P, Mn, Si, Al, Ca Mg y K en pequeñas cantidades.

Por otro lado, en los residuos del material FEMA011 se presenta el Fe ($\approx 66\%$) como principal elemento, encontrando pequeñas cantidades de Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, P, Mn y Cr ($\approx 0,1\%$) en su composición. Los residuos de ILME007 constituidos por Fe ($\approx 32\%$) y Ti ($\approx 25\%$) principalmente, con porcentajes pequeños de Si, Al, Ca, Mg, Na, K, P, Mn y Cr. El Mn ($\approx 69\%$) es el principal elemento presente en los residuos de OXMN009 seguido de porcentajes menores al 3% de Si y Fe, con presencia de Cr en cantidades muy pequeñas ($<0,02\%$) y de otros elementos como Al, Ca, Mg, K, S, Ti y P en pequeñas proporciones.

Tabla 24. Resultados de FRX de residuos de TSO

TSO	CRSI003-H2 (%)		FEMA004-H2 (%)		FEMA011-CH4 (%)		FEMA011-H2 (%)		ILME007-H2 (%)		OXMN009-H2 (%)		OXMN010-CH4 (%)	
	reducida	Oxidada	Reducida	oxidada	reducida	Oxidada	reducida	oxidada	Reducida	Oxidada	reducida	oxidada	reducida	oxidada
Si	0,500	0,533	0,360	0,233	1,127	1,146	1,169	1,057	1,973	1,828	2,703	2,315	18,829	18,614
Al	3,076	3,145	0,757	0,773	0,506	0,514	0,545	0,484	0,399	0,352	0,316	0,276	1,170	1,191
Fe	28,380	28,422	42,846	43,210	66,413	66,169	66,246	66,253	32,011	32,773	1,448	1,392	3,337	3,421
Ca	0,187	0,144	0,736	0,244	0,540	0,551	0,548	0,529	0,553	0,679	1,044	0,550	1,851	2,337
Mg	2,744	2,889	1,080	1,092	0,080	0,076	0,070	0,063	0,217	0,199	0,074	0,062	0,168	0,181
Na									0,042	0,000			0,066	0,055
K	0,003		0,006		0,019	0,019	0,021	0,018	0,054	0,048	0,067	0,061	0,205	0,213
Cl													0,015	0,012
S											0,010	0,004		0,039
Cu													0,046	0,041
Zn													0,030	0,030
Ti	3,051	2,560	13,860	14,082	0,025	0,028	0,026		25,520	25,646	0,021	0,022	0,067	0,072
V													0,068	0,006
Cr	28,015	28,371	6,432	6,289	0,114	0,111	0,101	0,101	0,051	0,075	0,018	0,012	0,019	
Co													0,003	0,004
Ni													0,044	0,046
P	0,008	0,007	0,062	0,065	0,004		0,005	0,004	0,062	0,061	0,073	0,072	0,000	0,123
Mn	0,517	0,474	0,333	0,335	0,008	0,072	0,072	0,070	3,718	2,796	68,732	70,382	37,565	36,790
Ba													0,022	0,222
O	32,501	32,511	32,899	32,822	30,605	30,542	30,633	30,416	34,975	34,942	24,595	24,357	35,913	35,883
LOI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,04	0,34
SUMA	98,98	99,06	99,37	99,14	99,44	99,38	99,44	98,99	99,57	99,40	99,42	99,50	99,46	99,62

En los residuos de OXMN010 también se presenta el Mn ($\approx 37\%$) como principal componente pero a diferencia del OXMN 009, se encuentra el silicio en cantidades mayores cercanas al 20%, adicionalmente se observan pequeñas cantidades de V, Co, P, Al, Ca, Mg, Na, K, Cl, S así como Cr, Cu, Ni, Ba y Zn, siendo estos últimos metales peligrosos.

Se encontraron algunas diferencias entre la composición original y la de los residuos, particularmente se observa que los 5 metales (Cr, Zn, Ni, Ba, Cu) clasificados como peligrosos de acuerdo a la legislación e identificados en la mayoría de los materiales originales mediante FRX (tabla 10) se encuentran solo en algunos de los residuos. Concretamente, a excepción del Cr que se encuentra presente en todos los residuos en cantidades variables, los demás metales de interés (Zn, Ni, Ba, Cu) solo se encuentran presentes en el OXMN010. Lo anterior se asocia a muestras heterogéneas de los materiales utilizados como transportadores sólidos de oxígeno o a pérdidas de volátiles a la temperatura de operación para el caso del Zn, el cual tiene una temperatura de ebullición inferior a la temperatura de operación. También es posible que la presencia de estos metales en los residuos sea en muy baja concentración, inferior a la sensibilidad del equipo, razón por la cual no fueron detectados; sin embargo, como se evidencia más adelante, al realizar la determinación de metales en los lixiviados si se encuentra presencia de dichos metales.

Adicionalmente, teniendo en cuenta que se trata de la composición elemental, no se observa ninguna diferencia importante entre la composición de los residuos oxidado y reducido para los diferentes materiales, como tampoco se evidencia alguna dependencia del gas combustible utilizado en los resultados del material FEMA011.

Las pérdidas por ignición reportadas en la tabla 24 como LOI (loss on ignition), asociadas a pérdidas de compuestos volátiles y agua combinada (hidratos) en todos los casos es despreciable, menor al 0,3%; teniendo en cuenta la temperatura de operación en el reactor (950°C) se asume que si existía presencia de dichos compuestos, estos fueron eliminados durante la operación.

4.3.6 Determinación de metales pesados en el lixiviado mediante absorción atómica

Se utilizó una muestra de 80 g (S) de residuo en contacto con 1,6 litros (L) de solvente extractor (seleccionado de acuerdo al pH final descrito en la sección 3.4.6), durante 18 horas continuas a una velocidad de 30 rpm, relación L/S = 20. En la tabla 25 se muestra el pH y el solvente utilizado para cada residuo.

Tabla 25. pH de los residuos y solvente extractor en test de lixiviación

RESIDUO	pH Inicial	pH final	SOLVENTE
CRSI003 RED H ₂	7,9	<5	No.1
CRSI003 OXI H ₂	8,33	<5	No.1
FEMA004 RED H ₂	8,94	<5	No.1
FEMA004 OXI H ₂	8,72	<5	No.1
FEMA011 RED H ₂	7,42	<5	No.1
FEMA011 OXI H ₂	7,72	<5	No.1
FEMA011 RED CH ₄	7,49	<5	No.1
FEMA011 OXI CH ₄	6,95	<5	No.1
ILME007 RED H ₂	9,86	<5	No.1
ILME007 OXI H ₂	10,05	<5	No.1
OXMN009 RED H ₂	6,83	<5	No.1
OXMN009 OXI H ₂	6,6	<5	No.1
OXMN010 RED H ₂	11,05	>5	No.2
OXMN010 OXI H ₂	7,13	<5	No.1
OXMN010 RED CH ₄	8,05	<5	No.1
OXMN010 OXI CH ₄	10,46	<5	No.1

En la tabla 26 se presenta la concentración de metales considerados tóxicos (Ba, Cu, Cr, Ni y Zn) en el lixiviado obtenido al realizar el análisis TCLP a los residuos y los límites máximos permitidos contemplados por la legislación colombiana (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2005). Se observa que no existe una relación directa entre los porcentajes de los metales detectados en los residuos de acuerdo al análisis de FRX (tabla 24) y la concentración obtenida en el lixiviado (tabla 26), es decir los residuos con mayor porcentaje de un metal en su composición elemental no necesariamente presentaron las mayores concentraciones de dicho metal en el lixiviado.

Tabla 26. Concentración de metales en el lixiviado de residuos de TSO y valores máximos permitidos por la normatividad Colombiana

MAX PERMITIDO Decreto 4741 (mg/l)	BARIO 100	COBRE -	CROMO 5	NIQUEL -	ZINC -
CRSI 003 RED H ₂	0,421	-	<0,01	0,049	3,625
CRSI 003 OXI H ₂	0,182	-	0,137	0,011	0,281
FEMA 004 RED H ₂	-	0,139	<0,009	0,027	0,674
FEMA 004 OXI H ₂	-	0,136	<0,007	0,006	0,426
FEMA 011 RED H ₂	-	<0,004	<0,005	≈0	-
FEMA 011 OXI H ₂	-	<0,007	<0,011	0,339	-
FEMA 011 RED CH ₄	-	0,158	<0,009	0,098	-
FEMA 011 OXI CH ₄	-	0,197	<0,009	0,040	-
ILME 007 RED H ₂	-	-	<0,008	0,019	0,596
ILME 007 OXI H ₂	-	-	<0,008	0,009	0,738
OXMN 009 RED H ₂	3,447	0,010	0,086	0,026	0,127
OXMN 009 OXI H ₂	2,107	<0,008	0,119	0,026	0,350
OXMN 010 RED H ₂	0,816	0,054	<0,006	0,291	0,230
OXMN 010 OXI H ₂	1,829	0,225	0,558	0,030	0,559
OXMN 010 RED CH ₄	0,429	<0,006	0,351	≈0	<0,001
OXMN 010 OXI CH ₄	1,591	<0,005	0,274	≈0	<0,001

Lo anterior se explica, teniendo en cuenta que la lixiviación está influenciada por diferentes factores físicos y químicos como los que se mencionan a continuación (Toxics Cleanup Program, 2003), los cuales no fueron constantes para todos los ensayos:

- pH del fluido de extracción: la solubilidad de compuestos inorgánicos está fuertemente influenciada por el pH y el potencial redox, mientras que la de compuestos orgánicos está dirigida por la polaridad. De acuerdo a los análisis de robustez sobre el método TCLP, descritos en la resolución 0062, se conoce que la acidez del fluido de extracción tiene un alto impacto sobre la extracción de metales, siendo superior a menor pH del fluido de extracción (IDEAM, 2007).
- Presencia de otros compuestos: la solubilidad de compuestos inorgánicos puede ser influenciada por la presencia de otros constituyentes, gracias a los fenómenos de adsorción, la competencia por ligandos (es decir, grupos o iones unidos a un ion metálico

central) y el efecto iónico (perturbación de un equilibrio iónico por la adición de uno o más de los iones implicados)

- Relación líquido(L)-sólido (S) (L/S): una relación L/S más alta puede resultar no sólo en concentraciones más altas de algunos constituyentes, sino en un mayor número total de componentes de lixiviación
- Tamaño de partícula: los tamaños de partícula más pequeños producen una mayor área superficial, lo que permite un mayor contacto entre el material sólido y el fluido de lixiviación, dando como resultado un mayor contacto entre el fluido y los componentes lixiviables.

De los metales analizados, solo están contemplados en la legislación Colombiana la presencia de Ba y Cr para clasificar un residuo como tóxico si supera el límite máximo permitido establecido. Adicionalmente, de acuerdo a la misma legislación (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2005), los desechos que tengan como constituyente cobre y zinc son considerados como residuos peligrosos, a menos que no presenten ninguna de las características de peligrosidad presentadas en el numeral 2.3.1 (corrosivo, reactivo, inflamable, explosivo, radiactivo, infeccioso, tóxico)

De acuerdo a la clasificación de peligros de las Naciones Unidas, el Ba se considera un sólido inflamable que desprende gases inflamables al contacto con el agua. Presenta peligro de incendio y explosión, así como algunas consecuencias a la salud por exposición (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2008). Pequeñas cantidades de Bario soluble en agua puede causar en las personas dificultad al respirar, incremento de la presión sanguínea, arritmia, dolor de estómago, debilidad en los músculos, cambios en los reflejos nerviosos, inflamación del cerebro y el hígado, daño en los riñones y el corazón. A nivel ambiental, debido a su solubilidad, los compuestos de Bario pueden alcanzar largas distancias desde sus puntos de emisión. Cuando peces y otros organismos acuáticos absorben los compuestos del Bario, este se acumulará en sus cuerpos. Los compuestos de Bario que son

persistentes usualmente permanecen en la superficie del suelo, o en el sedimento de las aguas (Lenntech, 2017).

Este metal no fue identificado en ninguno de los residuos analizados mediante la técnica EDS, mediante FRX se encontró presente solo en los residuos del material OXMN010 en concentraciones muy bajas ($<0,2\%$), sin embargo se encontró presencia de este metal en los lixiviados de los materiales CRSI003, OXMN009 y OXMN010, sin superar en ningún caso el valor límite permisible para ser considerado un residuo tóxico.

La determinación de cromo realizada corresponde a cromo total, es decir cromo (III) y cromo (VI). Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, sobre todo, del estado de valencia en el momento de la exposición. Los compuestos de cromo (VI), que son fuertes agentes oxidantes, tienden a ser irritantes y corrosivos y también son considerablemente más tóxicos que los compuestos de cromo (III) (Albert, 1985), adicionalmente se conoce que el cromo (III) es poco móvil debido a su baja solubilidad, caso contrario ocurre con el cromo (IV) (Teresa Mendiara et al., 2014).

La cromita (FeCr_2O_4) principal compuesto del transportador CRSI003, deriva del cromo (III), por lo cual no se esperaría la presencia de cromo (IV) en los residuos, sin embargo la oxidación de cromo (III) a cromo (IV) a altas temperaturas (MAYORES A 1200°C) ha sido reportada en la literatura, la cual puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno y dióxido de manganeso (Teresa Mendiara et al., 2014). De acuerdo a los resultados de FRX, el Cr está presente en los residuos de todos los transportadores evaluados, siendo importante su concentración en los residuos de los materiales CRSI003 y FEMA004, correspondientes al 28% y 6% respectivamente. A pesar de lo anterior, no se encontraron concentraciones en el lixiviado que superara los valores máximos permisibles para ninguno de los residuos. Por lo anterior se deduce que no se encontraron compuestos de Cr (IV) en los residuos, los cuales son de mayor solubilidad respecto a los compuestos de Cr (III); razón por lo cual las concentraciones de cromo total encontradas en los lixiviados fueron muy pequeñas.

En relación al zinc, este es considerado una sustancia inflamable y tóxica. Por contacto es una sustancia que irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio, pudiendo causar vómitos, náuseas,

y anemias si se produce una ingestión de elevadas cantidades. Con respecto a su incidencia con el medio ambiente, algunos peces acumulan zinc en sus órganos, pudiendo transmitirse al hombre a través de la cadena alimenticia. En el suelo, el zinc tiene un efecto tóxico sobre las plantas, impidiendo su crecimiento y desarrollo y limitando sus condiciones de supervivencia. También puede interrumpir la actividad biológica del suelo, influyendo negativamente en la actividad de microorganismos y lombrices (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017). Se encontró presencia de este metal en los lixiviados de todos los residuos en concentraciones menores a 3,7 mg/l, excepto en los residuos del material FEMA011. Sin embargo, este metal no está contemplado dentro de la tabla 3, para clasificar un residuo como tóxico de acuerdo a la legislación Colombiana (decreto 4741 de 2005) pero si se considera, de acuerdo a la misma norma, un residuo peligroso cualquiera que tenga como constituyente este metal a menos que no presente ninguna de las características de peligrosidad presentadas en el numeral 2.3.1.

Respecto al cobre, su inhalación durante largos periodos de tiempo puede provocar irritación de la nariz, la boca, los ojos y causar dolor de cabeza. La ingestión de grandes cantidades puede causar daños en órganos vitales como el hígado y el riñón, llegando incluso a producir la muerte. En el medio ambiente el cobre puede interrumpir la actividad biológica y la estructura del suelo, ya que puede alterar la acción de microorganismos y lombrices de tierra, así como, disminuir la descomposición de la materia orgánica. Cuando los suelos están contaminados con cobre, los animales pueden absorber concentraciones elevadas de sustancias que provocan serios daños en su salud por envenenamiento (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017). Se encontró presencia de cobre en el lixiviado de todos los residuos analizados para este metal en concentraciones muy pequeñas menores a 0,3 mg/l. Al igual que para el zinc, este metal no está contemplado dentro de la tabla 3, para clasificar un residuo como tóxico de acuerdo a la legislación Colombiana (decreto 4741 de 2005) pero si se considera, de acuerdo a la misma norma, un residuo peligroso cualquier que tenga como constituyente este metal a menos que no presente ninguna de las características de peligrosidad presentadas en el numeral 2.3.1.

Finalmente, respecto al níquel, en pequeñas cantidades es un elemento esencial para el ser humano, pero cuando es ingerido en altas dosis, puede ser peligroso para la salud humana, generando elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, embolia de pulmón, fallos respiratorios, defectos de nacimiento, asma y bronquitis crónica, reacciones alérgicas y desordenes del corazón. Para los animales el níquel, es un elemento esencial en pequeñas cantidades, pero puede ser también peligroso cuando se excede la máxima cantidad tolerable, ya que es un elemento cancerígeno. No se ha podido demostrar que el níquel sea un elemento acumulativo en plantas o animales, por lo que no se biomagnifica en la cadena alimenticia (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017). De acuerdo al análisis de FRX, se encontró presencia de níquel solo en los residuos de OXMN010 y en los lixiviados se encontró en todos los residuos en concentraciones muy pequeñas menores al 0,4 mg/l. A pesar de lo anterior, no se encuentra en la normatividad colombiana ninguna información sobre residuos peligrosos por presentar contenido de Ni, sin embargo este metal fue analizado, porque si se encuentra incluido en la normatividad Europea (decisión 2003/33/CE), resultados que serán discutidos más adelante en el desarrollo del texto.

En conclusión, de acuerdo a la normatividad Colombiana (decreto 4741 de 2005), se puede afirmar que la presencia de Ba, Cr, Zn, Cu y Ni en las concentraciones reportadas en el lixiviado (tabla 26) no le otorga la clasificación de tóxico a ninguno de los residuos evaluados, ya que no supera en ningún caso los valores máximos permitidos. Sin embargo, de acuerdo a la misma normatividad, debe descartarse que los residuos no presenten ninguna de las otras características de peligrosidad mencionadas, con el fin de asegurar que son residuos no peligrosos y que por tanto no se hace necesario recurrir a opciones especiales de tratamiento y disposición final de los mismos. De acuerdo a la procedencia de los materiales y a su caracterización, se deduce que los residuos no poseen características radiactivas ni infecciosas, adicionalmente de acuerdo al pH (tabla 25) se afirma que no son corrosivos. En cuanto a las características: reactivo, inflamable y explosivo existen ensayos contemplados en la resolución 0062 (IDEAM, 2007) que permiten determinar si un material presenta alguna de estas características y que se recomienda realizar en futuros estudios.

Por otro lado, buscando acercarse a la normatividad europea para residuos peligrosos (decisión 2003/33/CE), se compararon los resultados obtenidos con los máximos permitidos contemplados en dicha normatividad para residuos inertes y no peligrosos; sin olvidar que las condiciones del ensayo de lixiviación son distintas en los dos métodos, resolución 0062 (IDEAM, 2007) y UNE-EN-12457-3 (Asociación Española de Normalización y Certificación, 2003). De acuerdo a lo anterior, se presenta solo una aproximación de la caracterización de los residuos analizados en este proyecto respecto a la normatividad Europea (tabla 27).

Tabla 27. Concentración de metales en el lixiviado de residuos de TSO y valores máximos permitidos por la normatividad Europea (decisión 2003/33/CE)

MAX PERMITIDO (mg/Kg materia seca)	BARIO	COBRE	CROMO	NIQUEL	ZINC
Residuo Inerte	36,25	3,375	0,875	0,65	6,5
Residuo no peligroso	187,5	81,25	17,5	16,25	81,25
CRSI 003 RED H ₂	8,421	-	<0,2	0,981	72,500
CRSI 003 OXI H ₂	3,646	-	2,748	0,212	5,624
FEMA 004 RED H ₂	-	2,790	<0,18	0,535	13,477
FEMA 004 OXI H ₂	-	2,719	<0,14	0,115	8,517
FEMA 011 RED H ₂	-	<0,08	<0,1	≈0	-
FEMA 011 OXI H ₂	-	<0,14	<0,22	6,785	-
FEMA 011 RED CH ₄	-	3,160	<0,18	1,965	-
FEMA 011 OXI CH ₄	-	3,933	<0,18	0,807	-
ILME 007 RED H ₂	-	-	<0,16	0,382	11,917
ILME 007 OXI H ₂	-	-	<0,16	0,172	14,754
OXMN 009 RED H ₂	68,947	0,197	1,727	0,525	2,536
OXMN 009 OXI H ₂	42,135	<0,16	2,388	0,510	6,994
OXMN 010 RED H ₂	16,319	1,075	<0,12	5,813	4,598
OXMN 010 OXI H ₂	36,587	4,500	11,160	0,605	11,183
OXMN 010 RED CH ₄	8,589	<0,12	7,029	≈0	<0,02
OXMN 010 OXI CH ₄	31,820	<0,1	5,471	≈0	<0,02

Los valores máximos permitidos reportados en la tabla 27, se extrapolaron para una relación L/S = 20 (relación utilizada en el ensayo de lixiviación realizado en el presente proyecto), teniendo en cuenta que la norma Europea contempla valores para relaciones L/S de 2 y 10 (Anexo B). De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 27, ninguno de los residuos podría clasificarse como residuo inerte, sin embargo todos serían clasificados como residuos no peligrosos.

De manera preliminar se puede concluir que es viable la utilización de los transportadores de oxígeno estudiados en términos ambientales, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos se considera que los residuos de TSO generados en un sistema CLC no ejercen un impacto negativo sobre el medio ambiente ya que no son considerados residuos tóxicos de acuerdo a la legislación colombiana vigente.

5. CONCLUSIONES

- A pesar de ser los materiales con mejor desempeño en el proceso CLC de acuerdo a estudios previos, los materiales FEMA011 y OXMN010 presentaron mayor velocidad de atrición y reducción del tamaño de partícula de los seis TSO, lo que representaría a escala industrial un mayor consumo del transportador y mayor generación de residuos sólidos.
- La resistencia a la rotura de los materiales se vio afectada de manera negativa solo en el material FEMA011, teniendo en cuenta que sus residuos fueron los únicos que presentaron disminución de dicha propiedad al compararla con los valores del TSO fresco. En los demás materiales permaneció constante o se presentó un aumento, lo que se puede asociar al efecto de la temperatura de operación, la cual es cercana a la temperatura de calcinación propuesta para mejorar esta propiedad de los TSO.
- Los principales cambios morfológicos de los residuos respecto al material original se asocian al efecto de la fricción y el desgaste del material al ser sometido a la operación en el reactor de LFD, así como a una posible aglomeración en el caso particular del OXMN010-H₂. Dichos cambios no fueron constantes en todos los residuos, encontrando que en los de OXMN010 se observaron cambios mayores en la morfología mientras que el material OXMN009 fue el que mantuvo mayor integridad de sus partículas.
- A partir de las fases cristalinas presentes en los residuos, se logró confirmar algunas de las reacciones de óxido reducción reportadas en la literatura y que tuvieron lugar entre el combustible y los TSO. Sin embargo no se considera concluyente este análisis teniendo en cuenta que por limitaciones del equipo no se identificaron en los difractogramas algunos picos de área importante y por tanto algunas fases esperadas involucradas en las reacciones teóricas no se encontraron.
- No se encontró una relación directa entre la composición elemental de los residuos y la concentración de los metales potencialmente tóxicos analizados en los lixiviados, los cuales permanecieron en todos los casos por debajo de los niveles máximos permitidos, a

pesar de encontrar cantidades importantes de algunos de los metales en la composición elemental de los residuos.

- Los residuos de TSO de bajo costo evaluados en el presente proyecto, no se consideran residuos peligrosos los cuales no ejercerían un impacto negativo sobre el medio ambiente. Por lo anterior, en términos ambientales se considera viable de manera preliminar su utilización como TSO en la tecnología CLC.
- Respecto al efecto del gas reductor existe una tendencia a la aglomeración de las partículas del residuo de OXMN010 al ser evaluado el TSO con gas H_2 y una mayor reducción del tamaño de partícula en los residuos del material FEMA011 al ser evaluado con H_2 en comparación con el CH_4 .

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar los transportadores en el reactor de LFd durante un tiempo de operación mayor a 10 horas, tiempo máximo de operación en el presente estudio, con el fin de poder determinar cómo se comporta la velocidad de atrición y la reducción del tamaño de partícula en el tiempo. Parámetro utilizado como una medida de la generación de finos en el proceso, que a escala industrial se traduce en mayor inventario del transportador y mayor generación de residuos.
- Realizar nuevamente el análisis de XRD que permita confirmar las fases cristalinas presentes en cada uno de los residuos, teniendo en cuenta que por limitaciones del software del equipo utilizado no fue posible identificar con precisión la composición de algunos de ellos y por tanto se encontraron dificultades para determinar exactamente algunas de las reacciones redox que se llevaron a cabo en el reactor. Teniendo en cuenta que no hay muestra disponible para repetir estos análisis, se requiere, en futuros estudios, realizar nuevas corridas en el reactor para obtener las muestras necesarias.
- Estudiar la posible aglomeración de partículas del material OXMN010 al utilizar gas H_2 como gas reductor en futuras corridas en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, utilizando tiempos mayores de operación.
- Descartar que los residuos no presenten ninguna de las características de peligrosidad no evaluadas (reactivo, inflamable, y explosivo) contempladas en el decreto 4741 de 2005, con el fin de asegurar que son residuos no peligrosos y que por tanto no se hace necesario recurrir a opciones especiales de tratamiento y disposición final de los mismos.
- Determinar la disponibilidad geológica en el país de los materiales potenciales para ser utilizados como transportadores sólidos de oxígeno en la implementación de la tecnología CLC.

BIBLIOGRAFÍA

- Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., & Celaya, J. (2007). Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(1–2), 533–549.
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & de Diego, L. F. (2012). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, (2), 215–282.
- Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., & Abad, A. (2012). Material transportador de O₂ obtenible a partir de CuO y MgAl₂O₄ y uso de dicho material en la combustión de sólidos con captura inherente de CO₂. España.
- Agudelo, A., & Orrego, A. (2014). *Prediseño de un reactor discontinuo de lecho fluidizado multifuncional*. Universidad del Valle.
- Albert, L. A. (1985). *Curso básico de toxicología ambiental*.
- Arango, E., & Vasquez, F. (2016). *Determinación de los parámetros cinéticos para combustión usando minerales del suroccidente Colombiano como transportadores sólidos de oxígeno*. Universidad del Valle.
- Asociación Española de Normalización y Certificación. (2003). Caracterización de residuos-Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. UNE-EN-12457-3. Madrid.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274–280.
- Consejo de la Unión Europea. (2002). Decisión del Consejo (2003/33/CE).
- CRU Strategies. (2013). Estudio para caracterizar el mercado nacional e internacional de los minerales estratégicos. Reporte final preparado para UPME, 957.
- FCCC. (2015). Convención marco sobre el cambio climático - Conferencia de las partes 21 periodo de sesiones (COP 21). París.
- Forero, C. R. (2011). *Combustión de gas con captura de CO₂ mediante transportadores*

- sólidos de oxígeno basados en CuO*. Universidad de Zaragoza.
- Fossdal, A., Bakken, E., Øye, B. A., Schøning, C., Kaus, I., Mokkelbost, T., & Larring, Y. (2011). Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 483–488.
- García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., De Diego, L. F., & Forero, C. R. (2007). Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5882–5887.
- Gauthier, T., Yazdanpanah, M., Forret, A., Amblard, B., Lambert, A., & Bertholin, S. (2017). CLC, a promising concept with challenging development issues. *Powder Technology*.
- Global CCS Institute. (2016). *The global status of CCS, 2016 summary report*. Australia.
- Gonzales Casamachin, D. A., & Parra Gutierrez, T. X. (2015). *Análisis de reactividad de materiales basados en cromita, óxidos de hierro y óxidos de manganeso como posibles transportadores sólidos de oxígeno*. Universidad del Valle.
- IDEAM. (2007). Resolución 0062.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2008). Fichas internacionales de seguridad química. Barrio.
- International Energy Agency. (2016a). *Energy Technology Perspectives 2016*.
- International Energy Agency. (2016b). Statistics CO2 emissions from fuel combustion. Francia.
- IPCC. (2005). *IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage*. United Kingdom and New York.
- Jerndal, E., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), 795–806.
- Jing, D., Arjmand, M., Mattison, T., Ryden, M., Snijkers, F., Leion, H., & Lyngfelt, A. (2014). Examination of oxygen uncoupling behaviour and reactivity towards methane for manganese silicate oxygen carriers in chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 29, 70–81.
- Källén, M., Hallberg, P., Rydén, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Combined oxides

- of iron, manganese and silica as oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 124, 87–96.
- Klein, C., & Hurlbult, C. S. (2006). *Manual de mineralogía, Volumen 2* (4 Ed). Barcelona: Reverté.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering*. (H. Brenner, Ed.) (Segunda ed). Estados Unidos.
- Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., & Mattisson, T. (2008). The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(9), 1017–1026.
- Leion, H., & Mattisson, T. (2009). Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical looping combustion. *Energy Fuels*, 2307–2315.
- Lenntech. (2017). Tabla periódica-Bario. Retrieved from www.lenntech.es
- Linderholm, C., Schmitz, M., Knutsson, P., & Lyngfelt, A. (2016). Chemical-looping combustion in a 100-KW unit using a mixture of ilmenite and manganese ore as oxygen carrier. *Fuel*, 166, 533–542.
- Manosalva, S. R., & Naranjo, W. (2007). Caracterización metalográfica de las manifestaciones de mineral de hierro, Paipa (Boyacá, Colombia). *Boletín Ciencias de La Tierra*.
- Mao, L., Geng, N., Liu, L., Cui, H., & Zhang, W. (2016). Inhibition of Cr(III) oxidation during thermal treatment of simulated tannery sludge: The role of phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 1–8.
- Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2001). Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂. *Chalmers University of Technology*. Suecia.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Leion, H. (2009). Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(1), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.002>
- Mei, D., Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L. ., García-Labiano, F., Gayán, P., ... Zhao, H. (2015). Evaluation of manganese minerals for chemical looping combustion. *Energy and Fuels*, 29, 6605–6615.

- Mejía Paredes, A. F., & Jaramillo Romero, C. C. (2015). *Análisis de reactividad de ilmenita y olivino como posibles transportadores sólidos de oxígeno en el proceso Chemical Looping Combustion (CLC)*. Universidd del Valle.
- Mendiara, T., Gayan, P., Abad, A., Garcia-Labiano, F., & Adanez, J. (2014). Characterization for disposal of oxygen carriers from a CLC unit burning coal. *Environmental Science & Technology*, 30.
- Mendiara, T., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., & Adánez, J. (2015). Characterization for disposal of Fe-based oxygen carriers from a CLC unit burning coal. *Fuel Processing Technology*, 138, 750–757.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2005). Decreto 4741.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2007). Gestión integral de residuos o desechos peligrosos. Bases Conceptuales. Bogotá.
- Ministerio de Minas y Energia. (2009). Así Es La Minería. *Colombia Minera*. Retrieved from www.minminas.gov.co
- Ortega Montero, C. R., & Rojas, E. E. (2009). Yacimientos minerales en Colombia. Congreso Colombiano de Geología. Paipa.
- Qin, L., Cheng, Z., Guo, M., Fan, J. A., & Fan, L. S. (2017). Morphology evolution and nanostructure of chemical looping transition metal oxide materials upon redox processes. *Acta Materialia*, 124, 568–578.
- Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR). (2017). No Title. Retrieved from www.prtr.es.es
- Rydén, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling. *Applied Energy*, 113, 1924–1932.
- Shafiefarhood, A., Stewart, A., & Li, F. (2015). Iron-containing mixed-oxide composites as oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Fuel*, 139, 1–10.
- Stobbe, E. R., de Boer, B. A., & Geus, J. W. (1999). The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*, 47(1), 161–167.

- Toftegaard, M. B., Brix, J., Jensen, P. A., Glarborg, P., & Jensen, A. D. (2010). Oxy fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 581–625.
- Toxics Cleanup Program. (2003). An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality --A Report to the Legislature. Washington.
- Vivas, G. A. H. (2014). *Caracterización de materiales sólidos como posibles transportadores de oxígeno para un sistema de combustión avanzada*. Universidad del Valle.
- Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B., & Strand, M. (2007). Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg–ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(23), 6556–6567.

ANEXO A. LISTA DE RESIDUOS O DESECHOS PELIGROSOS

(Decreto 4741 de 2005)

- Y1 Desechos clínicos resultantes de la atención médica prestada en hospitales, centros médicos y clínicas
 - Y2 Desechos resultantes de la producción y preparación de productos farmacéuticos
 - Y3 Desechos de medicamentos y productos farmacéuticos
 - Y4 Desechos resultantes de la producción, la preparación y la utilización de biocidas y productos fitofarmacéuticos
 - Y5 Desechos resultantes de la fabricación, preparación y utilización de productos químicos para la preservación de la madera
 - Y6 Desechos resultantes de la producción, la preparación y la utilización de disolventes orgánicos
 - Y7 Desechos, que contengan cianuros, resultantes del tratamiento térmico y las operaciones de temple
 - Y8 Desechos de aceites minerales no aptos para el uso a que estaban destinados
 - Y9 Mezclas y emulsiones de desechos de aceite y agua o de hidrocarburos y agua
 - Y10 Sustancias y artículos de desecho que contengan, o estén contaminados por, bifenilos policlorados (PCB), terfenilos policlorados (PCT) o bifenilos polibromados (PBB)
 - Y11 Residuos alquitranados resultantes de la refinación, destilación o cualquier otro tratamiento pirolítico
 - Y12 Desechos resultantes de la producción, preparación y utilización de tintas, colorantes, pigmentos, pinturas, lacas o barnices
 - Y13 Desechos resultantes de la producción, preparación y utilización de resinas, látex, plastificantes o colas y adhesivos
 - Y14 Sustancias químicas de desecho, no identificadas o nuevas, resultantes de la investigación y el desarrollo o de las actividades de enseñanza y cuyos efectos en el ser humano o el medio ambiente no se conozcan
 - Y15 Desechos de carácter explosivo que no estén sometidos a una legislación diferente
 - Y16 Desechos resultantes de la producción; preparación y utilización de productos químicos y materiales para fines fotográficos
 - Y17 Desechos resultantes del tratamiento de superficie de metales y plásticos
 - Y18 Residuos resultantes de las operaciones de eliminación de desechos industriales
- Desechos que tengan como constituyentes:
- Y19 Metales carbonilos
 - Y20 Berilio, compuestos de berilio

- Y21 Compuestos de cromo hexavalente
- Y22 Compuestos de cobre
- Y23 Compuestos de zinc
- Y24 Arsénico, compuestos de arsénico
- Y25 Selenio, compuestos de selenio
- Y26 Cadmio, compuestos de cadmio
- Y27 Antimonio, compuestos de antimonio
- Y28 Telurio, compuestos de telurio
- Y29 Mercurio, compuestos de mercurio
- Y30 Talio, compuestos de talio
- Y31 Plomo, compuestos de plomo
- Y32 Compuestos inorgánicos de flúor, con exclusión del fluoruro calcico
- Y33 Cianuros inorgánicos
- Y34 Soluciones ácidas o ácidos en forma sólida
- Y35 Soluciones básicas o bases en forma sólida
- Y36 Asbesto (polvo y fibras)
- Y37 Compuestos orgánicos de fósforo
- Y38 Cianuros orgánicos
- Y39 Fenoles, compuestos fenólicos, con inclusión de clorofenoles
- Y40 Éteres
- Y41 Solventes orgánicos halogenados
- Y42 Disolventes orgánicos, con exclusión de disolventes halogenados
- Y43 Cualquier sustancia del grupo de los dibenzofuranos policlorados
- Y44 Cualquier sustancia del grupo de las dibenzoparadioxinas policloradas
- Y45 Compuestos organohalogenados, que no sean las sustancias mencionadas en el presente anexo (por ejemplo, Y39, Y41, Y42, Y43, Y44).

ANEXO B. VALORES LÍMITE PERMISIBLES RESIDUOS INERTES Y NO PELIGROSOS (DECISIÓN 2003/33/EC)

Residuos inertes

Componente	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1

Componente	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruro	550	800	460
Fluoruro	4	10	2,5
Sulfato	560 (*)	1 000 (*)	1 500
Índice de fenol	0,5	1	0,3
COD (**)	240	500	160
STD (***)	2 500	4 000	—

Residuos no peligrosos

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Cloruro	10 000	15 000	8 500

ANEXO C. ECUACIONES PARA EL CÁLCULO DE PARÁMETROS EN LA OPERACIÓN DEL LECHO FLUIDIZADO

Para encontrar la velocidad mínima de fluidización se utilizó el algoritmo de cálculo elaborado por (Agudelo & Orrego, 2014). Partiendo de la ecuación de Reynolds (Ec.2):

$$u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu_g}{d_p \cdot \rho_g} \quad \text{Ec. (2)}$$

Denotando con el subíndice “mf” la condición de velocidad mínima de fluidización. Para calcular el número de Reynolds a las condiciones de mínima fluidización, se utiliza la (Ec.3)

$$Re_{mf} = \sqrt{C1^2 + C2Ar} - C1 \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde C1= 25,18 y C2 = 0,0373

Ar hace referencia al número de Arquímedes, el cual se determina como sigue:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad \text{Ec. (4)}$$

La velocidad de entrada del gas de trabajo (u_g) es de 2 a 2,5 veces la velocidad mínima de fluidización del lecho.

$$u_g = \frac{Q \cdot \frac{T \text{ } ^\circ\text{C} + 273}{273}}{A}, \quad \text{de donde} \quad Q = \frac{u_g \cdot A}{\frac{T \text{ } ^\circ\text{C} + 273}{273}} \quad \frac{NL}{h} \quad \text{Ec. (5)}$$

Para calcular la velocidad terminal de fluidización se utilizaron las ecuaciones 6, 7 y 8 (Kunii & Levenspiel, 1991)

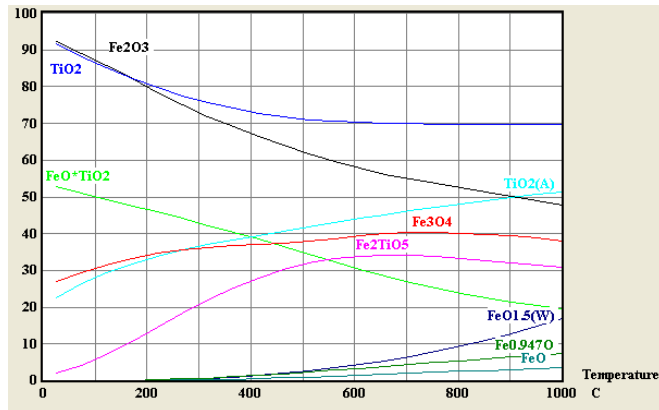
$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad \text{Ec. (6)}$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744 \phi_s}{(d_p^*)^{0.5}} \right]^{-1} \quad \text{Ec. (7)}$$

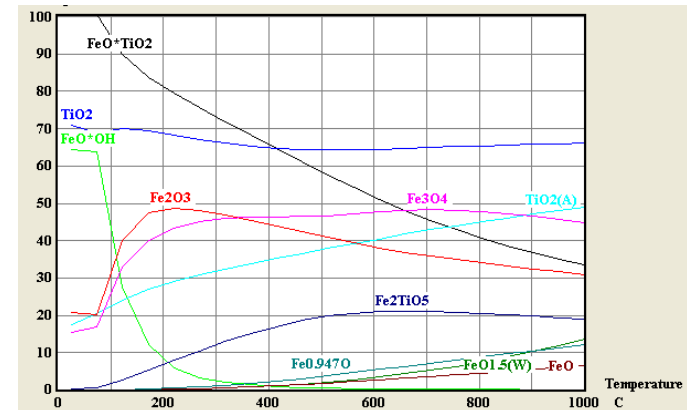
$$u_t^* = u_t \left[\frac{\rho_g^2}{\mu (\rho_s - \rho_g) g} \right]^{1/3} \quad \text{Ec. (8)}$$

ANEXO D. CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN (Kg) (Software HSC 6.1)

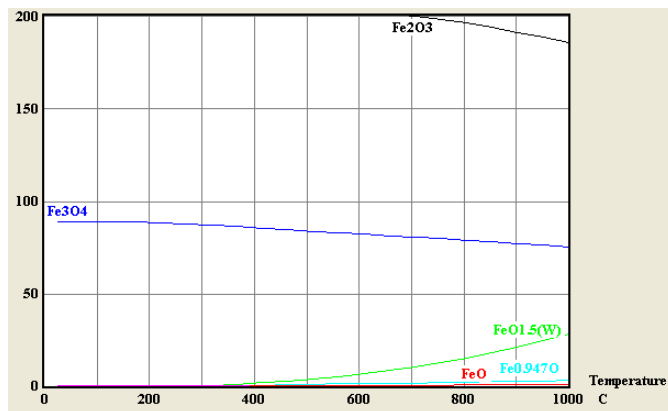
ILME007 Oxidada



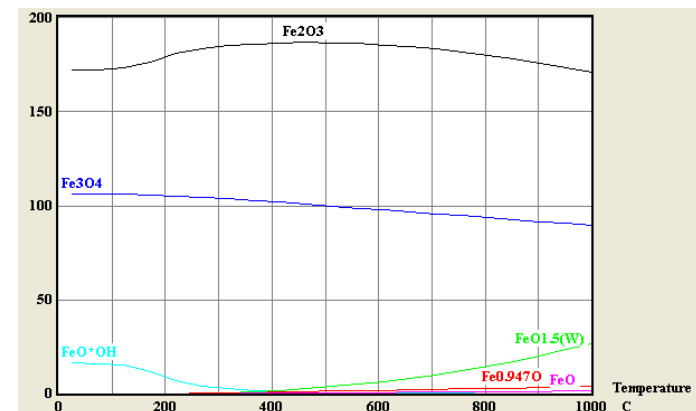
ILME007 Reducida



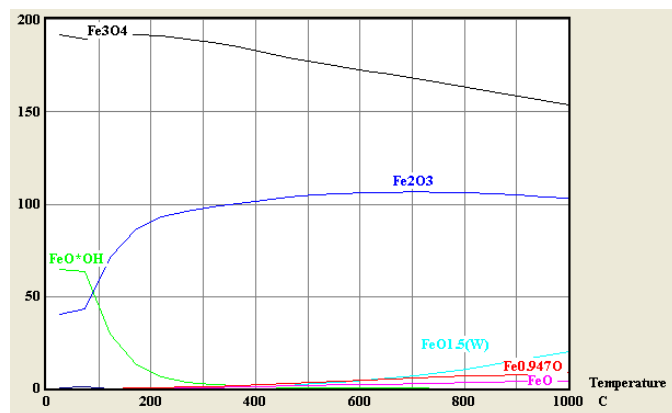
FEMA011 oxidada-CH₄



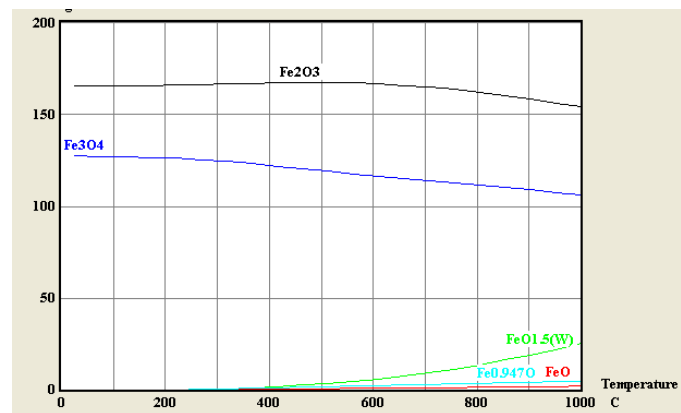
FEMA011 reducida-CH₄



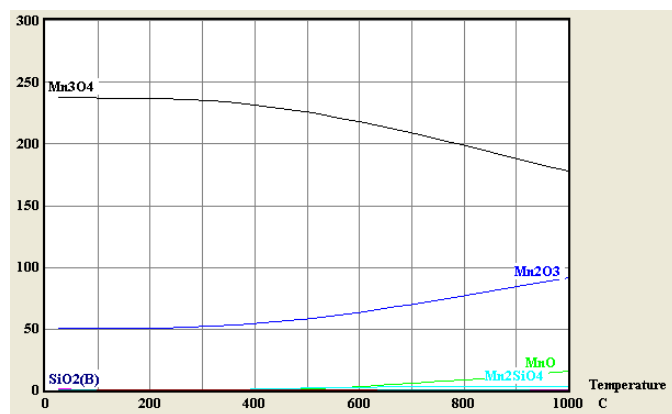
FEMA011 reducida-H₂



FEMA011 Oxidada-H₂



OXMN009 Reducida



OXMN009 Oxidada

